

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
CURSO DE ENGENHARIA NAVAL

BRUNA NUNES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE FILMES FINOS DE TiO_2**

Joinville

2018

BRUNA NUNES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE FILMES FINOS DE TiO₂**

Trabalho apresentado como requisito para obtenção do título de bacharel no Curso de Graduação em Engenharia Naval, do Centro Tecnológico de Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientadora: Dra Viviane Lilian Soethe.

Coorientador: Dr Rafael Gallina Delatorre.

Joinville

2018

BRUNA NUNES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE FILMES FINOS DE TiO₂**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharel em Engenharia Naval, na Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville.

Joinville, 29 de novembro de 2018.

Dr. Luís Fernando Peres Calil
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Dra. Viviane Lilian Soethe
Orientadora

Dr. Gabriel Benedet Dutra
Membro
Universidade Federal de Santa Catarina

Dr. Moisés Luiz Parucker
Membro
Universidade Federal de Itajubá

Dedico este trabalho aos meus amados pais e
minha vó Marina que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Foram tantos envolvidos neste processo para que eu pudesse realizar essa conquista, estou muito grata à todos.

Agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos, por sempre atender meus pedidos, por me dar coragem e conforto mesmo nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Almy Evaristo Nunes Júnior e Cláudia da Maia Nunes, e meu irmão Arthur Evaristo Nunes, que me deram forças em todos os momentos e que estão sempre ao meu lado, sem vocês nada disso seria possível.

Gostaria de agradecer a minha orientadora Viviane Lilian Soethe e meu coorientador Rafael Gallina Delatorre, que na verdade foi meu orientador também e esteve comigo durante todo o processo, sempre disponível e atencioso. Agradeço pela oportunidade de aprender com esse tema e por toda a ajuda desde sempre, vocês foram essenciais nesse trabalho.

Ao meu namorado e melhor amigo, Carlos Eduardo dos Santos que sempre acredita no meu potencial, que me incentiva e sempre me auxiliou resolvendo principalmente meus problemas de informática. Agradeço aos meus amigos e amigas que sempre estiveram comigo, apoiando, ajudando e fizeram dessa fase de faculdade muito mais leve e divertida, vocês são presentes nessa jornada e estou em constante torcida pelo sucesso de todos vocês.

A minha avó Marina Pereira Nunes que reza por mim todos os dias e que sempre esteve preocupada com meus estudos, agradeço também a todos meus familiares que estão sempre na torcida pelo meu sucesso.

Obrigada ao meu companheiro de tema Igor, que esteve comigo durante os processos e sempre se mostrou solícito.

Ao Laboratório de Plasma da UDESC, LABPLASMA e principalmente ao Júlio Sagás e Thaís Vieira pela ajuda na realização deste trabalho. Agradeço ao professor Ricardo Zanon e a Fernanda da UDESC por toda ajuda e atenção. Ao laboratório de materiais da UFSC LabMat, ao professor Gabriel Benedet Dutra e ao colega Luiz Kamienski. Agradeço também ao Camagi Laboratório da Univille, por todo auxílio e por proporcionar o equipamento necessário.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para minha formação acadêmica e para a conclusão deste trabalho.

Toda reforma interior e toda mudança para melhor dependem exclusivamente da aplicação do nosso próprio esforço.

Immanuel Kant.

RESUMO

A bioincrustação é um fenômeno recorrente na indústria náutica e naval, e ocorre quando microrganismos ou macrorganismos se desenvolvem em superfícies submersas. No caso da indústria naval, a fixação desses organismos em cascos de navios aumenta o arrasto hidrodinâmico e o peso, o que consequentemente eleva o consumo de combustível da embarcação. A formação da bioincrustação leva a necessidade de operações de docagem nestas embarcações. Neste contexto, há uma intermitente procura por soluções para esse problema, já que muitas das soluções existentes são nocivas para o meio ambiente, como é o caso das tintas antincrustantes. O objetivo deste trabalho é estudar o potencial do material TiO_2 como agente antincrustante. Filmes finos de TiO_2 quando expostos a radiação ultravioleta (UV) são fotoativados, degradando a matéria orgânica. Para este estudo foram depositados filmes finos de TiO_2 sobre substrato de aço inoxidável através da técnica de Triodo Magnetron Sputtering Reativo. Os filmes finos de TiO_2 foram depositados de maneira a possuir espessuras diferentes para então analisar se a espessura do filme influencia no potencial antincrustante. As espessuras dos filmes foram determinadas através da microscopia ótica confocal, além das medidas de rugosidade média da superfície (S_a) e rugosidade média do perfil (R_a), sendo que não apresentaram grandes diferenças de rugosidades para substrato e filme. O ângulo de contato foi utilizado para observar as características fotocatalíticas e de molhabilidade das amostras. Este foi medido após a irradiação de luz UV-C, de maneira a ser possível observar o decaimento das propriedades hidrofílicas e relacionar com a fotocatalise e o comportamento antincrustante. As diferentes espessuras de filme de TiO_2 , 489,4 nm, 1586,1 nm e 2055 nm, não induziram a grandes diferenças de comportamento, sendo que as amostras apresentaram propriedades fotocatalíticas semelhantes para as espessuras testadas, indicando independência deste parâmetro nas propriedades biocidas. A taxa de deposição encontrada através dos valores de espessuras foi de 19,571 nm/min.

Palavras-chave: Indústria naval. Bioincrustação. TiO_2 . Filmes finos. Fotocatálise. Ultravioleta.

ABSTRACT

Biofouling is a recurring phenomenon in the nautical and naval industry, and occurs when microorganisms or macroorganisms develop on submerged surfaces. In the case of the shipbuilding industry, the fixing of these bodies to ships' hulls increases hydrodynamic drag and weight, which in turn increases the vessel's fuel consumption. The formation of biofouling leads to the need for docking operations on these vessels. In this context, there is an intermittent search for solutions to this problem, since many of the existing solutions are harmful to the environment, such as antifouling paints. The objective of this work is to study the potential of the TiO_2 material as an antifouling agent. Thin films of TiO_2 when exposed to ultraviolet (UV) radiation are photoactivated, degrading the organic matter. For this study thin films of TiO_2 were deposited on stainless steel substrate through the Magnetron Sputtering Reactive Triode technique. The thin films of TiO_2 were deposited so as to have different thicknesses to then analyze whether the film thickness influences the anti-fouling potential. The thicknesses of the films were determined by confocal optical microscopy, besides the surface roughness (S_a) and the average profile roughness (R_a), and they did not show great differences in roughness for substrate and film. The contact angle was used to observe the photocatalytic and wettability characteristics of the samples. This was measured after irradiation of UV-C light, in order to be able to observe the decay of the hydrophilic properties and to relate with the photocatalysis and anti-fouling behavior. The different film thicknesses of TiO_2 , 489,4 nm, 1586,1 nm and 2055 nm did not induce large differences in behavior, and the samples had similar photocatalytic properties for the thicknesses tested, indicating the independence of this parameter in the biocidal properties. The deposition rate found by the thickness values was 19.571 nm / min.

Keywords: Shipbuilding. Biofouling. TiO_2 . Thin films. Photocatalysis. Ultraviolet.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Bioincrustação em casco de embarcação.....	16
Figura 2 - Diversidade de espécies nos organismos incrustantes.....	17
Figura 3 - Organismos marinhos incrustantes.	18
Figura 4 - Etapas do processo de bioincrustação e formação de biofilme.	19
Figura 5 - Esquema TMS reativo.	23
Figura 6 - Fotocatálise em TiO_2	26
Figura 7 - Ângulo de contato (θ).	28
Figura 8 - Mecanismo de formação da superfície hidrofílica.....	29
Figura 9 - Amostra com maior tempo de exposição em ambiente marinho (a) face apresentando filme isento de macro incrustação; (b) verso com evidência da fixação de craca.	30
Figura 10 - Esquema das etapas realizadas para confecção do estudo experimental.	32
Figura 11 - Aparato para deposição dos filmes finos.	34
Figura 12 - Microscópio ótico confocal utilizado.	37
Figura 13 - Aparato utilizado para irradiação UV-C.....	38
Figura 14 - Goniômetro Ramé-Hart Instrument Company.	39
Figura 15 - Esquema da vista lateral da amostra.	40
Figura 16 - Imagem tridimensional da superfície do substrato de aço inoxidável.	41
Figura 17 - Perfil de uma linha da superfície do substrato de aço inoxidável.....	42
Figura 18 - Valores de S_a e R_a do substrato de aço inoxidável encontrados para as amostras.	42
Figura 19 - Imagem tridimensional da superfície do filme de Ti.....	43
Figura 20 - Perfil de uma linha da superfície do substrato de Ti.....	44
Figura 21 - Valor de S_a e R_a do filme de Ti.....	44
Figura 22 - Imagem das amostras de Ti/Aço e TiO_2 /Ti/Aço.....	46
Figura 23 - Superfície do filme de TiO_2 para a amostra 1.	47
Figura 24 - Perfil de rugosidade média da amostra 1.	47
Figura 25 - Imagem do degrau da superfície da amostra 1.	48
Figura 26 - Imagem do perfil da superfície do degrau da amostra 1.....	48
Figura 27 - Superfície do filme de TiO_2 para a amostra 2.	49

Figura 28 - Perfil de rugosidade média da amostra 2.	49
Figura 29 - Imagem da superfície do degrau inteiro (amostra 2).	50
Figura 30 - Imagem do perfil do degrau da amostra 2.	50
Figura 31 - Superfície do filme de TiO_2 para a amostra 3.	51
Figura 32 - Perfil de rugosidade média da amostra 3.	51
Figura 33 - Imagem da superfície do degrau da amostra 3.	52
Figura 34 - Imagem do perfil do degrau da amostra 3.	53
Figura 35 - Valores de S_a e R_a do filme de TiO_2 encontrados para as amostras.....	53
Figura 36 - Gráfico de espessura por tempo de deposição do filme.	54
Figura 37 - Ângulo de contato após incidência de UV-C para todas as amostras.....	56
Figura 38 - Ângulo de contato após incidência de UV-C para as amostras 2 e 3.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do dióxido de titânio nas formas alotrópicas.....	24
Tabela 2 - Ângulo de contato e a molhabilidade.....	28
Tabela 3 - Composição química do aço usado.	33
Tabela 4 - Condição de deposição para obtenção dos filmes finos de Ti.....	35
Tabela 5 - Condição de deposição para obtenção dos filmes finos de TiO ₂	36
Tabela 6 - Ângulos de contato para o substrato de aço inoxidável 316L.....	45
Tabela 7 - Ângulo de contato para o substrato de Ti puro sobre Aço 316L.....	45
Tabela 8 - Medida de ângulo de contato sem UV-C para as amostras.....	55
Tabela 9 - Ângulo de contato para as amostras 1,2 e 3.	63
Tabela 10 - Ângulo de contato para as amostras 2 e 3.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EPS – Extracellular polymeric substances (substâncias poliméricas extracelulares)

TBT – Tributilestanho

SPC – Self Polishing Copolymer (Copolímero de polimento automático)

PDV – Physical Vapor Deposition (deposição física de vapor)

CVD – Chemical Vapor Deposition (deposição química de vapor)

TMS – Triodo Magnetron Sputtering

eV – Elétron Volt

hc – Energia fóton

h – Constante de Planck ($4,135 \times 10^{-15}$ eV.s)

v – Velocidade da luz

e_{bc} – Elétron da banda de condução

h_{bv}^{+} – Buraco ou vacância

UV – Ultravioleta

ALD – Atomic Layer Deposition

UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

DC – Corrente contínua

nm – Nanômetro

sccm – Centímetros cúbicos por minuto em condição padrão

min – Minutos

Sa – Rugosidade média da superfície

Ra – Rugosidade média do perfil

rms – Rugosidade média quadrática do perfil e da superfície

Inox – Inoxidável

ASTM – American Society for Testing

Pa – Pascal

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS	15
1.1.1	Objetivo Geral	15
1.1.2	Objetivos Específicos.....	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1	BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA.....	16
2.1.1	Adesão das incrustações.....	18
2.1.2	Métodos Antincrustantes	19
2.3	FILMES FINOS	21
2.3.1	Deposição dos filmes finos.....	21
2.4	DIÓXIDO DE TITÂNIO	24
2.4.1	Fotocatálise do TiO_2	25
2.4.2	Molhabilidade e Fotocatálise	27
2.4.3	Antincrustante Naval	30
3	METODOLOGIA	32
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	33
3.1.1	Deposição de filmes finos	33
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	36
3.2.1	Espessura e rugosidade	37
3.2.2	Molhabilidade	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1	CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO.....	40
4.1.1	Topografia e Rugosidade	40
4.1.2	Molhabilidade	45
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO.....	46
4.2.1	Topografia, rugosidade e espessura.....	46
4.2.2	Molhabilidade	55
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS	55
5	CONCLUSÃO.....	58
	REFERÊNCIAS	60
	APÊNDICE A – MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS	63

1 INTRODUÇÃO

A bioincrustação, em inglês biofouling, é um processo natural caracterizado pelo crescimento e colonização de plantas, animais e organismos microscópicos sobre superfícies submersas como rochas, madeiras, cascos de navios, cabos, entre outros (GAMA; PEREIRA; COUTINHO, 2009).

Na indústria naval e especificamente para o caso das embarcações, a bioincrustação promove o aumento da rugosidade de cascos, acarretando no aumento da resistência por fricção. Além disso, eleva o peso da embarcação, o qual aumenta consumo de combustível, causando entre outros problemas econômicos, o aumento das emissões de gases que contribuem para o efeito estufa (TURAN et al., 2016).

Gama et al. (2009) estimam que os gastos para prevenir as bioincrustações, mundialmente, seja em torno de 450 milhões de dólares ao ano e que, caso não haja mecanismos mais eficazes de combate a este problema, estima-se que os custos poderiam aumentar para 7 bilhões de dólares por ano, de acordo com a previsão do volume de comércio marítimo.

Atualmente, para combater o processo de incrustação são utilizadas tintas anti-incrustantes, empregadas como revestimentos protetores em embarcações, sendo que seu princípio ativo se baseia na liberação de biocidas, que por sua vez são prejudiciais ao ecossistema marinho (CASTRO; WESTPHAL; FILLMANN, 2011). Desta forma, considerando o exposto e observando a crescente preocupação mundial com o meio ambiente, verifica-se a necessidade de pesquisa e desenvolvimento de novos antincrustantes que não liberem biocidas ao ambiente e que diminuam os efeitos danosos ao ambiente aquático.

O dióxido de titânio é um semicondutor, amplamente pesquisado como novo fotocatalisador para deterioração de poluentes ambientais, além de possuir outras aplicações tecnológicas como em dispositivos auto-limpantes, superfícies superhidrofílicas, revestimentos bactericidas para máscaras hospitalares e dispositivos médicos, pigmento branco em tintas, revestimentos óticos, dispositivos fotovoltaicos, entre outros. As aplicações relacionadas a atividade fotocatalítica do TiO_2 dependem de propriedades físicas, como área de superfície, cristalinidade, morfologia, volume do poro, rugosidade da superfície e o tamanho da partícula da titânio na forma de pó ou de filmes (ULLAH, 2014). Sua aplicação como antincrustante biológico, aplicado no setor naval, vem sendo recentemente investigada na UFSC Joinville (RAMOS, 2016; SOETHE et al., 2017).

Neste contexto, o presente trabalho visa estudar a influência da espessura na utilização dos filmes finos de dióxido de titânio para possíveis aplicações como superfícies biocidas, particularmente no setor naval. Para tal, filmes finos TiO_2 serão depositados em aço inoxidável 316L com 20, 60 e 100 minutos de deposição, através dos parâmetros de 62% de O_2 utilizado por Ramos (2016). Os filmes foram testados quanto as propriedades morfológicas e fotocatalíticas para identificar possíveis limitações deste fator na aplicação de filmes finos de TiO_2 como superfície antincrustante.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Verificar se a espessura do filme de TiO_2 , depositado em amostras de aço inoxidável 316L, afeta as características fotocatalíticas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Compreender o fenômeno de Fotocatálise de TiO_2 e seus efeitos;
- Entender o processo de preparação do aço inoxidável 316L como suporte para filmes finos e os mecanismos de deposição por Trípodo Magnetron Sputtering reativo;
- Caracterizar a rugosidade e espessura de filmes finos através do microscópio Confocal;
- Avaliar a eficiência da radiação UV na molhabilidade superficial ao longo do tempo;
- Analisar e discutir a influência da espessura nas características estruturais e fotocatalíticas de filmes finos de TiO_2 sobre o aço inoxidável.

2 FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA

Este capítulo irá abordar bioincrustação marinha, filmes finos, dióxido de titânio, fotocatalise e molhabilidade, sendo esses os principais conceitos para compreensão do tema do trabalho e do experimento realizado e de sua relevância.

2.1 BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA

A bioincrustação é o acúmulo de organismos em superfícies sólidas, usualmente quando imersas em água. Neste processo ocorre uma série de eventos físicos, químicos e biológicos discretos que resultam em uma camada complexa de organismos ligados. Desde muito tempo é um dos problemas mais importantes enfrentados pela indústria náutica e naval (ABARZUA; JAKUBOWSKI, 1995). Na Figura 1 é possível observar bioincrustações em um casco de embarcação.

Figura 1 - Bioincrustação em casco de embarcação.



Fonte: Biomitex (2017).

Os organismos incrustantes, podendo ser classificados como micro e macrorganismos, quando se desenvolvem nas superfícies tecnológicas imersas causam efeitos negativos econômicos, ambientais e relacionados à segurança. Nos navios, a aderência desses organismos causa aumento na rugosidade do casco da embarcação, o que gera aumento na

resistência de arraste, dificultando o movimento através da água e aumentando o consumo de combustível (BRESSY; LEJARS, 2014).

As bioincrustações causam efeitos adversos nos sistemas navais, além de aumentar o consumo de combustível pelo aumento de rugosidade e potencial perda de manobrabilidade, há um aumento na frequência de docagem seca nos navios, deterioração do revestimento do casco e introdução de espécies em ambientes onde não estavam presentes naturalmente (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

Os organismos que compõem a comunidade incrustante são diversificados, dependendo da região do globo onde se encontra e acumulam-se em uma ou mais camadas nas regiões afetadas. Devido a isso, o estudo da bioincrustação se torna ainda mais importante, pois é necessária a compreensão de modelos e processos ecológicos para manutenção da diversidade de espécies (GAMA et al., 2009).

Olsen et al. (2009) resumem que a lista de organismos envolvidos no processo de bioincrustação, segundo o Instituto Oceanográfico Woods Hole em 1952, pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Diversidade de espécies nos organismos incrustantes.

Plantas	Número de espécies de incrustação reportadas
Bactéria	37
Fungo	14
Alga	563
Animais	Número de espécies de incrustação reportadas
Protozoários	99
Porifera (esponja)	33
Celenterados (hydrozoa)	286
Platelmintos (vermes chatos)	12
Nemertea	11
Rotífera	5
Briozoários	139
Brachiopoda	1
Annelida	108
Arthropoda (cracas)	292
Molusco	212
Equinodermos	19
Cordados	127

Fonte: Tradução Olsen et al. (2009, p. 27).

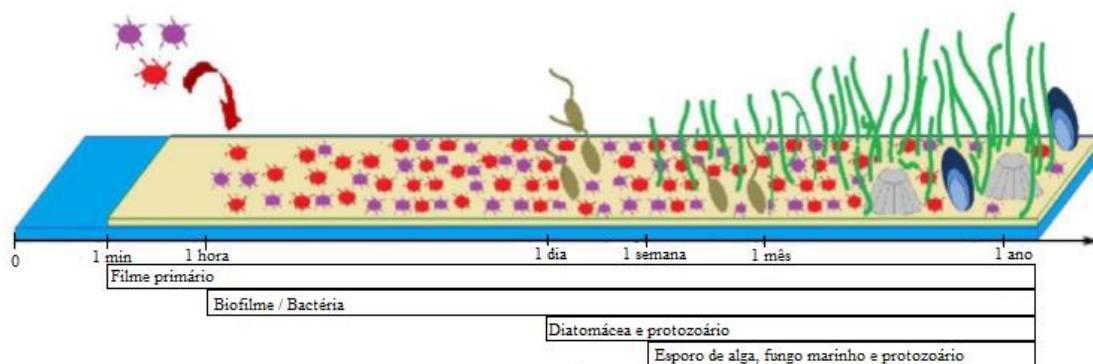
2.1.1 Adesão das incrustações

Os organismos geralmente encontrados nas bioincrustações são as formas anexas ou sésseis que ocorrem naturalmente em águas rasas ao longo da costa. Somente os organismos capazes de se adaptar às condições adversas podem aderir com firmeza suficiente na superfície (YEBRA et al., 2004).

Existem mais de 4000 espécies que podem aderir às superfícies em meio marinho. As etapas deste processo podem ser divididas em duas fases, microincrustação e macroincrustação. A microincrustação pode ser dividida em três subetapas. A primeira etapa é o acúmulo e condicionamento de um filme primário por adsorção física de moléculas orgânicas, proteínas e polissacarídeos. Na segunda se dá a colonização primária reversível, envolvendo ligações fracas de microrganismos unicelulares formando a matriz do biofilme, e em seguida há uma adesão irreversível de bactérias através de uma matriz de exopolímeros. A última etapa é a colonização secundária que ocorre através da formação do biofilme primário, podendo promover a fixação de espécies multicelulares. A primeira e segunda etapa acontece em segundos ou minutos, já a terceira em algumas horas ou dias (SILVA et al., 2014).

Na macroincrustação sucede a colonização terciária. Essa fase desenrola-se de dias a semanas em que uma superfície esteja imersa. Alguns dos organismos presentes nessa fase são macroalgas, corais, esponjas, moluscos e mexilhões (SILVA et al., 2014). Na Figura 3 é possível observar a ordem cronológica equivalente às duas fases do processo de bioincrustação.

Figura 3 - Organismos marinhos incrustantes.

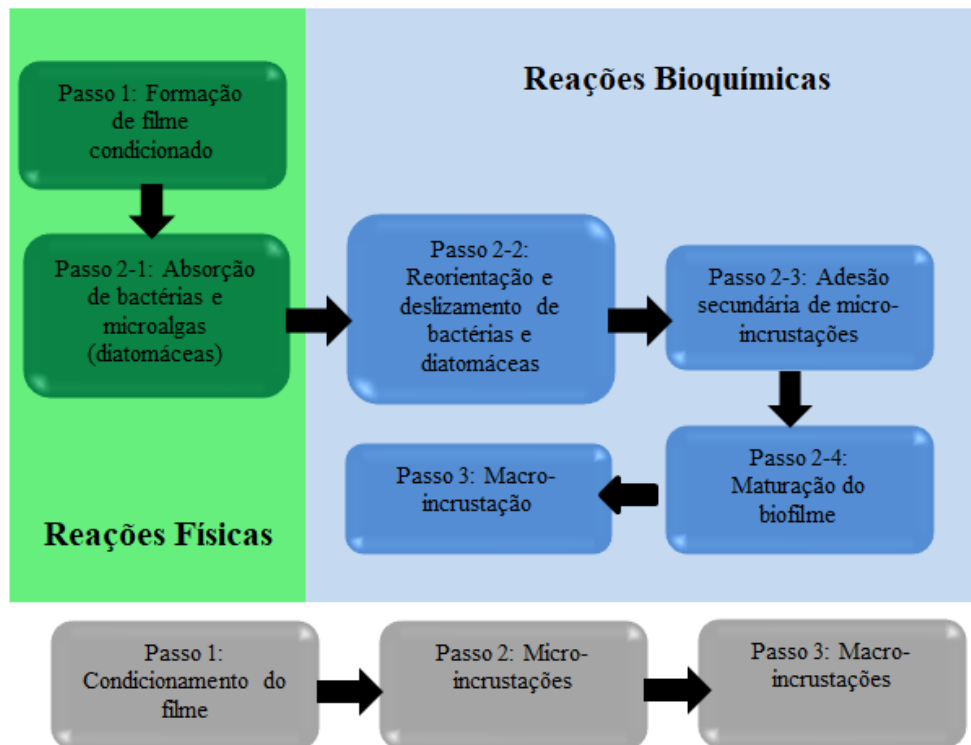


Fonte: Tradução de Amara et al. (2018).

A adsorção macromolecular pode ser relacionada com o estudo de adsorção de proteínas nas superfícies. Em geral, a afinidade entre a proteína e a superfície aumenta quando a superfície é mais hidrofóbica e quando a proteína tem um exterior mais hidrofóbico (NORDE, 1986 apud FLETCHER, 1991, p. 58).

Na Figura 4 está uma simplificação das etapas do processo de bioincrustação proposto por Cao et al.. Ocorrem reações físicas e bioquímicas, considerando que as reações físicas são geralmente reversíveis, sendo mais fácil prevenir a bioincrustação do que nas reações bioquímicas que são efetivamente irreversíveis. As reações físicas são governadas por fatores como interação eletrostática e fluxo de água e as reações bioquímicas incluem secreção de EPS, movimento e adesão secundária de microrganismos.

Figura 4 - Etapas do processo de bioincrustação e formação de biofilme.



Fonte: Adaptado de Cao et al. (2011, p. 600).

2.1.2 Métodos Antincrustantes

O uso de antincrustantes na indústria naval é muito antigo. Cerca de dois mil anos atrás, os cascos de madeira eram revestidos com chumbo e cobertos com misturas de óleos de baleia, enxofre e arsênio. A incorporação de antincrustantes às tintas que revestiam as

embarcações começou a ser difundida com a mudança dos cascos das embarcações de madeira para metal (CASTRO et al., 2011).

Ao longo da história da navegação diferentes soluções foram sugeridas. As tintas de tributilestanho (TBT- SPC) têm sido as mais eficientes na eliminação das incrustações. Entretanto, afetam adversamente o meio ambiente, causando problemas genéticos em muitas espécies nativas, devido a seu princípio ativo ser biocida de elevada toxidez. Com o efeito ambiental negativo causado por estas tintas antincrustantes, foi necessário à criação de regulamentos nacionais em países do mundo todo, implementando a restrição do uso de compostos contendo TBT em navios e restringindo as taxas de liberação do mesmo (YEBRA et al., 2004).

As principais soluções pesquisadas no desenvolvimento de revestimentos antincrustantes não tóxicos envolvem as particularidades do substrato e as características bioadesivas dos organismos incrustantes. As características do substrato que tem influência sobre a adesão de incrustações são: propriedades físico-químicas da superfície limpa e condicionada, características físicas (como rugosidade) e biológicas (filmes bacterianos) (CALLOW; FLETCHER, 1994). Atualmente, alguns antincrustantes começam a focar em inibir a adesão de diatomáceas e bactérias para impedir que o biofilme seja formado (CAO et al., 2011).

Existem tintas antincrustantes baseadas em compostos de cobre como óxido cuproso (Cu_2O) e tiocianato de cobre (CuSCN), com suplementação de biocidas de reforço para controlar os organismos incrustantes que resistem ao cobre (GUARDIOLA et al., 2012; VOULVOULIS, 2006 apud AMARA et al., 2018). Os biocidas para reforço comercialmente mais utilizados são: Irgarol 1051, o Sea-Nine 211, o diuron, o clorotalonil e outros compostos metálicos, como a piritiona de zinco (ZnPT) e a piritiona de cobre (CuPT) (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004 apud AMARA, 2018), sendo que estes biocidas são menos prejudiciais para o ambiente do que os compostos de TBT.

Os métodos antincrustantes podem ser divididos em: físicos, químicos e biológicos (CAO et al., 2011). Os métodos químicos são, por exemplo, os compostos envolvendo TBT e os métodos físicos incluem eletrólise, radiação e pode utilizar a modificação das propriedades físicas da superfície, como topografia ou potencial da carga, o que minimiza a força de adesão (YEBRA et al., 2004).

Devido aos danos causados ao meio ambiente pelos métodos antincrustantes existentes mais eficientes, há uma persistente necessidade de estudar novos meios de inibir a incrustação biológica.

2.3 FILMES FINOS

Os filmes finos podem ser definidos como películas delgadas depositadas em um substrato, atingindo normalmente a espessura entre poucos nanômetros e alguns micrômetros. O fator determinante para que o revestimento seja considerado filme fino é a razão entre a espessura do filme e do substrato, porém não é somente por sua espessura que se torna interessante, mas por apresentarem uma razão entre a área da superfície e o seu volume tão grande que as propriedades superficiais tornam-se imprescindíveis, onde o material revestido exibirá as mesmas propriedades do revestimento (FEIL, 2006).

Os estudos sobre a utilização dos filmes finos são de longa data e sua aplicação é bem abrangente. Algumas das utilizações são: peças decorativas, indústria alimentícia, indústria metal-mecânica e em ramos mais específicos como no desenvolvimento de nanoestruturas para aplicação em tribocorrosão (JACOBSEN, 2007). Filmes finos também são envolvidos em estudos de novos dispositivos e sensores, como células solares, termoelétricas, acústicas, entre outros. Atualmente é possível preparar filmes finos de materiais diversificados, como metais, cerâmicas (óxidos de metais) e polímeros.

2.3.1 Deposição dos filmes finos

A etapa de crescimento, ou deposição, dos filmes finos é essencial para que a empregabilidade e qualidade deste material sejam mantidas, já que caso ocorra defeitos ou falhas nesta etapa os filmes podem apresentar perdas na eficiência. Além das características específicas que os filmes irão possuir dependendo da aplicação onde serão utilizados, estes devem possuir uma boa aderência com o substrato, caso contrário podendo causar o descolamento do filme resultando em perdas de eficiência do material (DOMINGUES, 2013). Neste sentido, a espessura no filme fino é um dos fatores mais relevantes para a manutenção da aderência ao substrato.

A deposição de filmes finos pode ser dividida em dois grandes grupos, a deposição física de vapor (PVD – Physical Vapor Deposition) e deposição química de vapor (CVD – Chemical Vapor Deposition). Os processos para deposição utilizando PVD envolvem fenômenos físicos para a formação de material sólido na superfície de um substrato sólido, sendo resumidos pelo transporte de material de uma fonte até o substrato. Os processos mais comuns para este transporte são a evaporação ou o arrancamento dos átomos de um material

na fonte, com a consequente condensação dos mesmos no substrato. Diferentemente, processos associados ao CVD são definidos como a formação de um material na superfície do substrato, sendo que esse material é o produto de numerosas reações químicas entre reagentes em estado de vapor (JACOBSEN, 2007).

As variações dos métodos de deposição de vapor foram elaboradas visando o equilíbrio entre as vantagens e desvantagens de várias estratégias fundamentadas nos requisitos de pureza do filme, qualidade estrutural, taxa de crescimento, restrições de temperatura entre outros fatores (FREUND; SURESH, 2003). Desta forma, pode-se dizer que as propriedades finais do filme fino são altamente dependentes da técnica empregada para seu crescimento.

O Sputtering é uma das técnicas PVD mais usadas para a deposição de diferentes tipos de filmes (SILVA NETO, 2013). Os filmes finos utilizados no presente foram obtidos pela técnica de Triodo Magnetron Sputtering Reativo, que é derivado da técnica de Sputtering.

A técnica de Sputtering é um processo em escala atômica ou molecular, sendo baseado na transferência de momento entre um gás ionizado (plasma) e um alvo, onde o gás geralmente é pesado e inerte (por exemplo, argônio, Ar) e o alvo é o material que vai ser depositado como filme fino. O gás é acelerado em direção ao alvo através de um campo elétrico e ao colidir com a superfície, gera a ejeção dos átomos do alvo devido à elevada energia relacionada a essa colisão das partículas com a superfície do alvo (HÜBLER, 1994 apud JACOBSEN, 2007, p. 25).

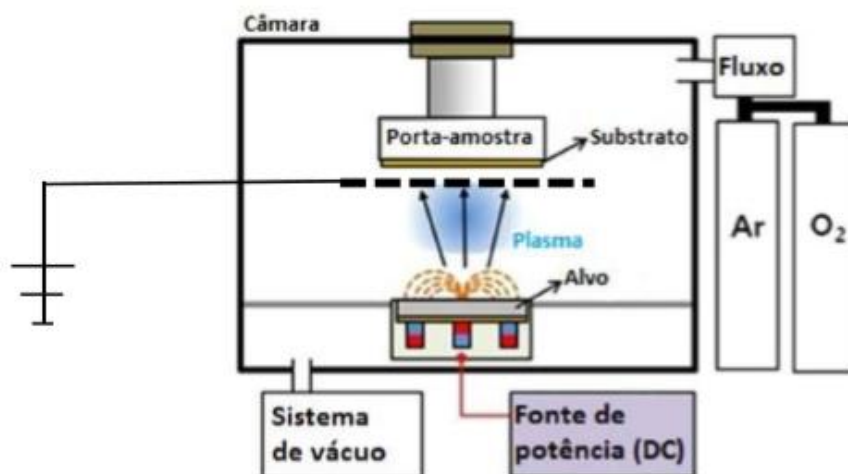
O processo de Sputtering é limitado por baixas taxas de deposição, altos efeitos de aquecimento de substrato e baixa eficiência de ionização no plasma, o que foi superado no processo de Magnetron Sputtering. Neste processo, os magnetrons utilizam uma “conexão magnética de campo” paralela à superfície alvo o que restringe o movimento dos elétrons secundários à vizinhança alvo. Ímãs são arranjados de maneira que um polo é posicionado no eixo central do alvo e o segundo polo é formado por magnetos ao redor do alvo. Ao prender os elétrons aumenta consideravelmente a probabilidade de ocorrência de uma colisão de elétrons ionizantes. A maior eficiência de ionização do magnetron tem como resultado um plasma denso na região do alvo, ocasionando o aumento do bombardeio iônico do alvo o que proporciona maiores taxas de pulverização e, portanto, maiores taxas de deposição no substrato (KELLY; ARNELL, 2000).

O triodo magnetron sputtering (TMS) utiliza uma grade aterrada ou positivamente carregada enviesada em frente do alvo, sendo possível adicionar o efeito de um campo

elétrico uniforme no invólucro da grade no aprisionamento magnético convencional, obtendo uma taxa de ionização mais alta do que o sistema magnetron sputtering. É possível aplicar uma pressão de processamento mais baixa do que no diodo de pulverização catódica, o que mantém a alta taxa de deposição com uma boa estabilidade da descarga e é obtida uma melhor morfologia do filme. Assim, em baixas temperaturas ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), o tríodo magnetron sputtering obtém morfologias de filme tão boas quanto às obtidas por magnetron sputtering em temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (FONTANA; MUZART, 1998).

No tríodo magnetron Sputtering reativo (TMS reativo), a deposição dos filmes finos utilizando-se alvos metálicos se dá na presença de um gás reativo, como nitrogênio ou oxigênio, misturado com o gás inerte como argônio. O gás reativo se incorpora ao filme em proporções que dependem dos parâmetros de deposição e da razão entre as pressões parciais dos gases inerte e reativo. Existem diversas vantagens de se utilizar TMS reativo, são elas: a facilidade de se produzir compostos utilizando-se alvos metálicos, viabilidade de deposição de compostos isolantes e a possibilidade de se formar fases específicas de compostos apenas alterando-se o fluxo de gás reativo (TENTARDINI, 2004). Por exemplo, a utilização do gás oxigênio nesta técnica permite a preparação de filmes de cerâmicas, como os óxidos de titânio. A Figura 5 apresenta um esquema do TMS com gás reativo de oxigênio que é o processo de deposição utilizado neste trabalho.

Figura 5 - Esquema TMS reativo.



Fonte: Ramos (2016).

2.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O titânio é o nono elemento mais abundante encontrado na crosta terrestre e é extraído de minérios como imenita e rutilo, sendo um elemento alotrópico e podendo possuir duas estruturas cristalinas. Na tabela periódica, o titânio pertence ao grupo de elementos de transição, sendo altamente reativo. Em temperaturas abaixo de 882 °C, Ti existe como um cristal hexagonal, ou seja, a fase alfa e nas temperaturas acima de 882 °C existe o cristal cúbico de corpo centrado, conhecido como fase beta. Através de ligas seletivas com outros elementos é possível criar ligas de Ti com fase alfa estável, beta ou alfa+beta à temperatura ambiente, como o oxigênio, por exemplo, que estabiliza a fase alfa de Ti (PRASAD et al., 2015).

O dióxido de titânio, composto de titânio e oxigênio (TiO₂), é um material semicondutor que possui uma vasta gama de aplicações, podendo ser utilizado para autolimpeza, revestimentos antimicrobianos de película fina até fotocatalise, detecção de gás e em células solares sensibilizadas por corantes. O TiO₂ possui baixo custo e natureza não tóxica, além de alta eficiência fotocatalítica e estabilidade fotoquímica o que torna amplo o seu interesse de pesquisa (ANDERSONA; BINIONS, 2016).

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três estruturas cristalinas, são elas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbico), sendo que podem ser minerais naturais ou podem ser preparadas sinteticamente. Contudo, somente as fases anatase e rutilo são produzidas comercialmente. A anatase e brookita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para a rutilo que é uma fase estável (SALEIRO et al., 2010). Na Tabela 1 estão algumas das propriedades do dióxido de titânio nas fases rutilo e anatase.

Tabela 1 - Propriedades do dióxido de titânio nas formas alotrópicas.

Propriedade	Rutilo	Anatase
Densidade específica (g/cm ³)	4,2	3,8 – 3,9
Índice de refração (n)	2,4 – 2,8	2,2 – 2,5
Energia do <i>band gap</i> (eV)	3,0	3,2
Dureza (Mohs)	6,5	5
Temperatura de fusão (°C)	1855	1822
Resistividade (Ohm.cm)	1.10 ¹⁵	1.10 ¹⁵

Fonte: Adaptado de Pascoali (2007).

A fase cristalina mais estável termodinamicamente é o rutilo, seu índice de refração e a densidade são maiores em relação à anatase. Quando o TiO_2 for depositado na forma de filme fino, a sua forma cristalina final dependerá da natureza da matéria-prima, do método de deposição, das condições do substrato e da temperatura de tratamento térmico (SAINI et al., 2007 apud SILVA NETO, 2013, p. 28).

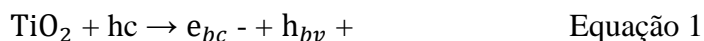
2.4.1 Fotocatálise do TiO_2

Uma das aplicações para o TiO_2 mais pesquisadas nas últimas décadas envolvem suas propriedades fotocatalíticas (BATTISTON; GERBASI; PORCHIA, 1994). O TiO_2 como fotocatalisador tem sido bastante utilizado para degradar poluentes orgânicos, devido à alta reatividade catalítica, estabilidade física e química, virulência e baixo custo (YUNXIAO; XIAOCHANG, 2011).

A intensidade da ação fotocatalítica dos filmes finos de TiO_2 possuem grande dependência de fatores como: microestrutura, rugosidade, porosidade e cristalização. Assim sendo, é necessário que haja um controle dessas propriedades através da aplicação adequada dos parâmetros do processo de deposição visto anteriormente (MAZUR, 2017).

O dióxido de titânio possui dois fenômenos foto-induzidos distintos, um deles é conhecido como fotocatalise original, caracterizada pela manutenção de reações que decompõem os orgânicos, e o outro que envolve o aumento da molhabilidade, denominado “superhidrofilicidade”. Apesar de fenômenos distintos os dois ocorrem de modo simultâneo na mesma superfície de TiO_2 , podendo ser considerados efeitos decorrentes do mesmo fenômeno (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

O processo da Fotocatálise do TiO_2 tem início no momento em que um fóton incide sobre uma rede de TiO_2 , com energia superior à energia do *bandgap* (Tabela 1), que equivale à radiação na faixa ultravioleta. Nestas condições, ocorre a formação de pares de elétron - buraco. A Equação 1, ilustra este processo. Os elétrons e buracos gerados atuam como cargas elétricas livres, negativas ou positivas, respectivamente, podendo ser envolvidos em corrente elétrica ou reações químicas.



Na Equação 1, hc representa a energia do fóton, h é a constante de Planck, v é a velocidade da luz no meio, e_{bc} - é o elétron da banda de condução e h_{bv} + o buraco (ou vacância) positivo na banda de valência.

Os elétrons foto gerados reagem com o oxigênio molecular (O_2) para produzir ânions de radical superóxido (O_2^-) e os buracos foto gerados reagem com a água produzindo radicais hidroxila ($OH\cdot$). Esses dois tipos de radicais reativos trabalham em conjunto para decompor compostos orgânicos. Quanto maior é o tempo de incidência de luz UV no filme, mais material orgânico pode ser decomposto (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). As Equações 2 – 8 mostram as reações equivalentes a este processo de decomposição passo a passo e a Figura 6 apresenta um esquema ilustrativo de como acontece a fotocatalise em TiO_2 .

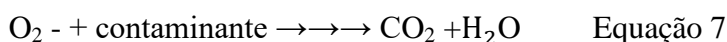
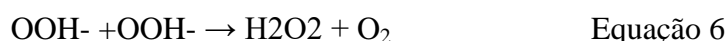
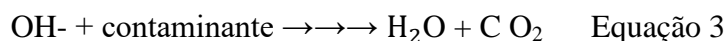
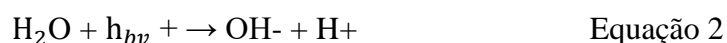
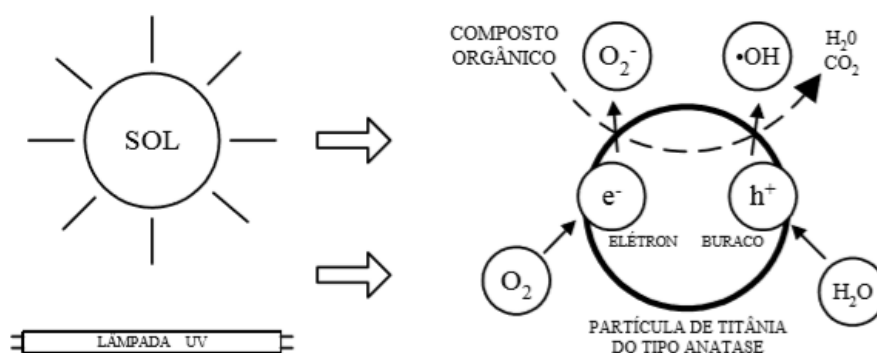


Figura 6 - Fotocatalise em TiO_2 .



Fonte: Pascoali (2007, p. 30).

Recentemente o estudo realizado por Kääriäinen et al. (2009), testou a fotoatividade de filmes finos de óxido de titânio depositados por Atomic Layer Deposition (ALD) em substratos de vidro comum em uma série de filmes finos com diferentes espessuras (2,6 nm, 5

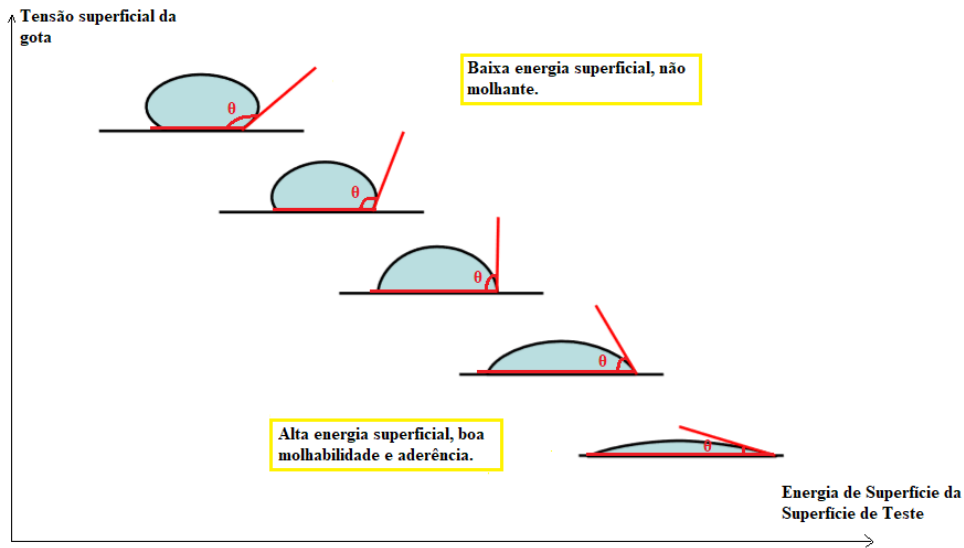
nm, 10 nm, 15 nm, 30 nm, 65 nm, 130 nm e 260 nm). Neste estudo, o melhor desempenho em fotoatividade encontrado por medidas de ângulo de contato (utilizando água) e atividade fotocatalítica, medido pelo teste do azul de metileno, foi observado em filmes que constituíam predominantemente fase anatase e pequena quantidade da fase rutila, sendo que o valor da espessura do filme é significativo porque afeta essa relação. Para espessuras entre 30 nm e 65 nm observaram uma transformação da fase anatase para rutila. A intensidade do pico de rutila nos espectros de Difração de Raios - X aumenta com o aumento da espessura do filme, ao passo que o pico de anatase diminui depois que a fase rutila começa a crescer. A princípio, a intensidade de difração do pico da anatase aumenta com a espessura do filme e a fase rutila se forma no topo da anatase, o pico da região anatase subjacente aparentará diminuir devido a sua crescente atenuação pelas camadas rútilas superiores, enquanto os picos de difração rútila crescerão devido ao aumento da espessura de rutila.

O objetivo deste trabalho é estudar, a partir de filmes finos de TiO_2 depositados em aço inoxidável, a relação da espessura dos filmes finos com as propriedades biocidas. As diferenças nos parâmetros aplicados, como as espessuras que serão utilizadas e o material de substrato, bem como a técnica de deposição, podem resultar em diferentes conclusões em relação aos estudos já desenvolvidos.

2.4.2 Molhabilidade e Fotocatálise

A molhabilidade é a capacidade de um líquido em se espalhar sobre um substrato sólido e pode ser medida através do ângulo de contato (θ). O ângulo de contato pode ser definido como o ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente traçada em uma gota do líquido posicionada na superfície. (SHARIFI et al., 2016). Na Figura 7 é demonstrado o ângulo de contato da gota líquida com a superfície.

Figura 7 - Ângulo de contato (θ).



Fonte: Adaptado de AST Products, Inc. (2018).

A superfície de um material pode ser considerada hidrofóbica, superhidrofóbica, hidrofílica e superhidrofílica, de acordo com a capacidade de interagir com a água. Quando o ângulo de contato for baixo ($0^\circ < \theta < 90^\circ$) pode ser considerada molhabilidade total ou parcial, já em uma superfície superhidrofílica o ângulo se aproxima de zero ($\theta < 5^\circ$). (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015). Na Tabela 2 estão demonstrados os ângulos e a molhabilidade.

Tabela 2 - Ângulo de contato e a molhabilidade.

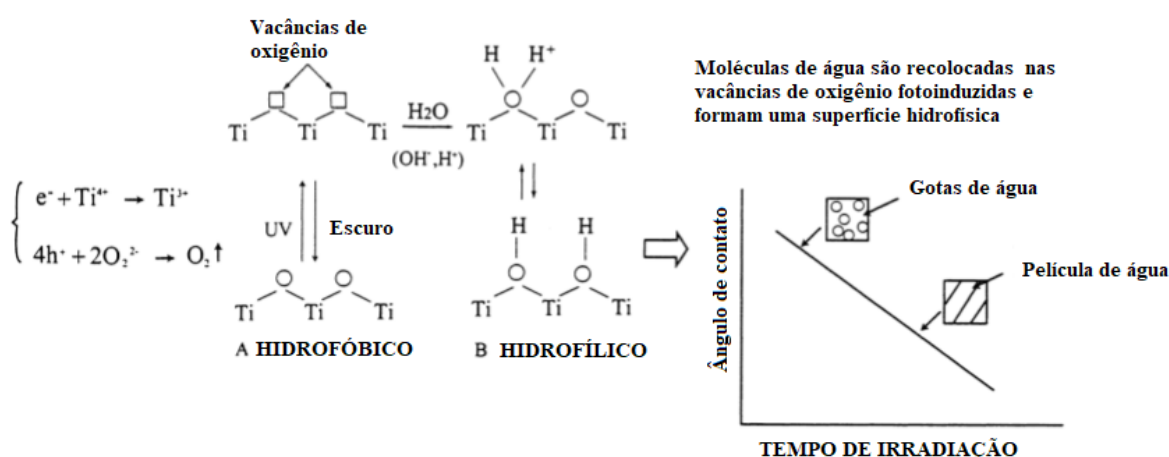
Ângulo de contato	Molhabilidade
$\theta > 90^\circ$	Hidrofóbico
$\theta > 150^\circ$	Superhidrofóbico
$0^\circ < \theta < 90^\circ$	Hidrofílico
$\theta < 5^\circ$	Superhidrofílico

Fonte: Adaptado Banerjee et al. (2015).

Quando uma superfície é revestida com dióxido de titânio e é exposta a presença de luz ultravioleta, esta se torna hidrofílica, o que significa possuir afinidade com água. A água, desta forma, se espalha de modo igual por toda a superfície, resultando em uma película contínua de água ao invés de formar gotículas (MILLS, 2003).

O dióxido de titânio possui boa molhabilidade, sendo um composto superhidrofílico. Esta é uma propriedade diferente da fotocatalise, na qual o dióxido de titânio quando fotoirradiado têm a capacidade de formar uma superfície de alta energia livre. No caso da superhidrofilicidade, o par elétron-buraco reage de um modo diferente, como pode ser observado na Figura 8 (PASCOALI, 2007).

Figura 8 - Mecanismo de formação da superfície hidrofílica.



Fonte: Traduzido e adaptado de Fujishima et al. (2000).

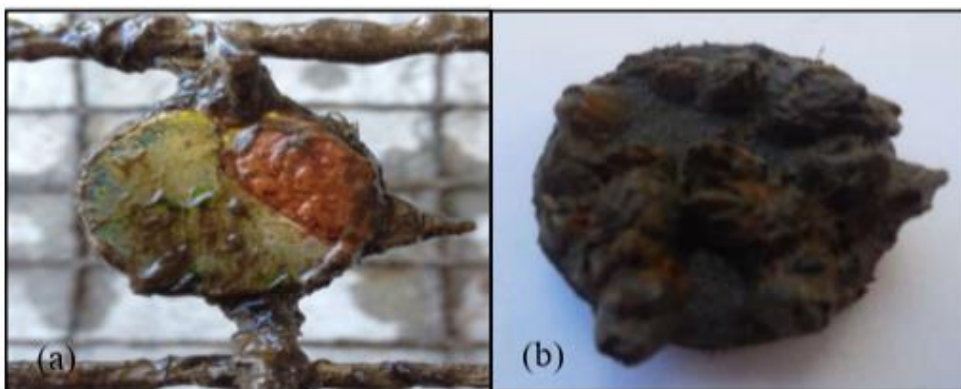
Os elétrons tendem a reduzir os cátions Ti (IV) ao estado Ti (III) e os buracos oxidam os ânions de oxigênio no processo. Os átomos de oxigênio são expelidos, criando vacâncias de oxigênio (Figura 8). As moléculas de água ocupam essas vacâncias de oxigênio, formando grupos hidroxila adsorvidos, tornando a superfície hidrofílica. Quanto mais tempo a superfície for iluminada com luz UV, menor será o ângulo de contato da água, o que significa que a água tem uma tendência a se espalhar pela superfície (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). Além disso, outra conclusão bastante relevante para este trabalho, vem que a observação da transformação da superfície para um caráter hidrofílico, mediante interação com radiação ultravioleta, é uma evidência clara da formação de radicais hidroxila na superfície, que são agentes biocidas necessários para a ação bactericida e por consequência, antincrustante.

2.4.3 Antincrustante Naval

O estudo do potencial antincrustante do TiO_2 para aplicação naval já foi investigado anteriormente em dissertações e artigos na Universidade Federal de Santa Catarina. A dissertação de Ramos (2016) envolve um experimento semelhante ao descrito neste trabalho em se tratando de processo de preparação das amostras, técnicas e condição de deposição e foi tomado como base na escolha dos parâmetros de deposição.

Ramos (2016) realizou a deposição de filmes finos de óxido de titânio depositados em aço-carbono pela técnica de Triodo Magnetron Sputtering Reativo. Os filmes finos de TiO_2 formados apresentaram estruturas cristalinas compostas principalmente pelas fases anatase, rutilo e uma estrutura amorfa, dependendo dos parâmetros de deposição. Os ensaios foram realizados de modo a deixar as amostras imersas em água no mar. Não foi possível detectar o crescimento de bioincrustação, pois as incrustações observadas foram associadas ao produto da corrosão do substrato e adesão de partículas presentes no ambiente marinho, como sujeira. Concluiu-se que seria necessário expor as amostras por 1 ano para visualizar a macroincrustação e a exposição neste trabalho foi de 6 meses. Entretanto, apesar de não ser possível visualizar a bioincrustação nas superfícies dos filmes, foi possível uma conclusão indireta a respeito do potencial antincrustante analisando a quantidade de estruturas aderidas. A possibilidade de crescimento de seres vivos está diretamente relacionada com a facilidade de adesão à superfície e as amostras com TiO_2 cristalino apresentaram evidente menor proporção de estruturas aderidas em comparação com a amostra revestida com filme amorfo.

Figura 9 - Amostra com maior tempo de exposição em ambiente marinho (a) face apresentando filme isento de macro incrustação; (b) verso com evidência da fixação de craca.



Fonte: Ramos (2016).

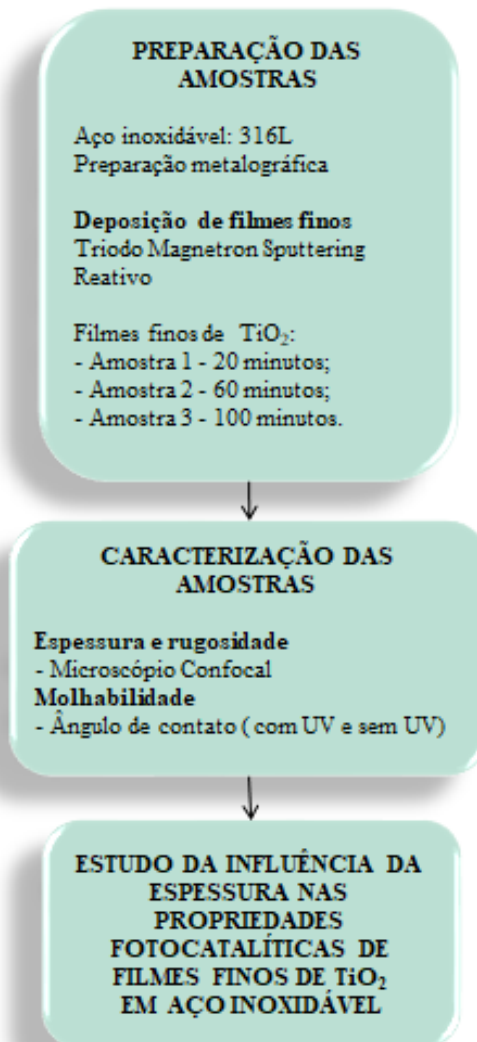
Na Figura 9 (a) verifica-se uma das faces da amostra revestida com filme de TiO_2 cristalino. Percebe-se que na região onde não existe corrosão, não houve ocorrência de adesão proveniente da macroincrustação. Ao analisar o verso da mesma amostra, apresentado na Figura 9 (b), constata-se nitidamente a fixação de macroincrustação do tipo craca. Este resultado evidencia a efetividade do material no impedimento da formação de incrustações biológicas. O presente trabalho visa contribuir no estudo da aplicação destes filmes como antincrustante naval, avaliando o parâmetro espessura de filme nas características biocidas dos revestimentos.

3 METODOLOGIA

A metodologia utilizada no presente estudo é experimental e, portanto, nesta sessão será exposto como foi executado o procedimento para realização dos experimentos, os materiais e equipamentos utilizados.

A Figura 10 dispõe um esquema com as etapas organizadas de acordo com sua ordem de execução.

Figura 10 - Esquema das etapas realizadas para confecção do estudo experimental.



Fonte: Autora (2018).

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras deste estudo experimental foram constituídas de filmes finos de TiO_2 depositadas sobre substratos de aço inoxidável 316L. Os substratos de aço foram confeccionados através do corte de uma barra cilíndrica, de maneira a ficar com 5mm +/- 0,05 mm de espessura que foram medidos através de um paquímetro. A composição química do aço utilizado está apresentada na Tabela 3, sendo que o aço inoxidável 316L possui uma composição conhecida e facilmente encontrada.

Tabela 3 - Composição química do aço usado.

AISI 316L	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N
%	0,030	0,75	2,00	0,045	0,030	16/18	2/3	10/14	0,10

Fonte: Anvisa (2011).

Na etapa de preparação dos substratos de aço inoxidável 316L foram feitos procedimentos necessários para que o mesmo ficasse com uma superfície adequada para posterior deposição dos filmes finos. Neste sentido, todos os substratos passaram por um processo de nivelamento e polimento com intuito de diminuir a rugosidade ao máximo.

Foram confeccionadas nove amostras para deposições em três condições de espessura de filme diferentes, ou seja, três amostras para cada espessura. Cada substrato foi primeiramente lixado em lixadeiras manuais e automáticas, utilizando lixas de 120, 240, 400, 600 e 1200, no LabMat da Universidade federal de Santa Catarina (UFSC), campus Joinville.

Depois de lixados, os substratos foram polidos no Camegi - Laboratório da Univille, campus Joinville. Utilizou-se politriz automática e o material de consumo usado foi a alumina. Após o polimento, os substratos estavam prontos para a deposição do filme fino de Ti e para posterior deposição do filme de TiO_2 .

3.1.1 Deposição de filmes finos

O processo de deposição dos filmes foi executado no LABPLASMA - Laboratório de Plasmas da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), campus Joinville.

O aparato para realização das deposições foi constituído basicamente por: uma câmara de deposição, sistema de vácuo (bombas de vácuo e conexões), medidores de pressão,

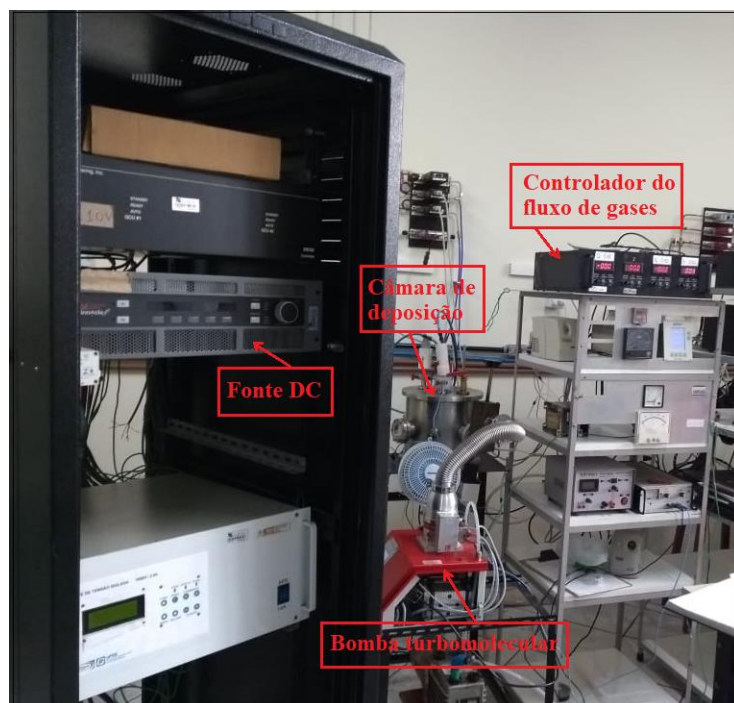
controladores de fluxo de gases, fonte de corrente contínua (DC) e sistema de aquecimento dos substratos.

A câmara de deposição utilizada tem formato cilíndrico, contendo um volume de $1 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ e diâmetro aproximado de 0,24 m. O sistema de vácuo é constituído por duas bombas, uma mecânica para vácuo primário, modelo E2M5 da marca Edwards com velocidade nominal de bombeamento de 1,66L/s e a outra bomba turbomolecular para vácuo secundário, modelo HiCube 80 ECO da marca Pfeiffer com velocidade nominal de bombeamento de 33 L/s.

Os medidores utilizados para controlar a pressão dentro da câmara foram: um medidor de alto vácuo, Edwards Penning modelo CP25EK, um medidor do tipo capacitivo para medição da pressão de trabalho, ADIXEN modelo ASD 2004 e um para medição atmosférica, medidor Pirani.

O processo utilizado para deposição dos filmes finos foi o Triodo Magnetron Sputtering (TMS) com alvo de titânio, alimentado por uma fonte DC e refrigerado com água (Figura 11).

Figura 11 - Aparato para deposição dos filmes finos.



Fonte: Autora (2018).

O alvo empregado no processo foi um disco de titânio de alta pureza de 99,9%, e o terceiro eletrodo necessário para a técnica TMS empregada (ver seção 2.3.1) foi uma malha de aço inox austenítico com 1 x 1 mm, posicionado a uma distância de 20mm do alvo.

O processo de limpeza dos substratos foi dividido em duas etapas, sendo a primeira a limpeza com álcool etílico absoluto e depois limpeza por ultrassom feito em um banho de álcool isopropílico, objetivando extinguir resquícios de possíveis impurezas que prejudiquem a qualidade das deposições.

Para realizar a deposição dos filmes de TiO_2 , foi realizado primeiramente uma deposição de titânio metálico, com o objetivo de melhorar a adesão dos filmes óxidos (RAMOS, 2016). Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros utilizados durante a obtenção dos revestimentos de titânio em atmosfera de argônio puro.

Tabela 4 - Condição de deposição para obtenção dos filmes finos de Ti.

Parâmetros	Condição
Tensão (V)	450 \pm 30
Corrente (A)	1,3
Potência (W)	580 \pm 50
Temperatura (°C)	200 \pm 5
Tempo de deposição (min)	3
Fluxo de Ar (sccm) - Ti	2,4 \pm 0,3

Fonte: Autora (2018).

Após o recobrimento de titânio, a amostra foi recoberta por TiO_2 através da técnica de TMS reativo, que implica na utilização de um gás reativo, que neste caso foi o O_2 . A Tabela 5 apresenta os parâmetros utilizados para confecção dos filmes finos de TiO_2 , sendo que somente o tempo de exposição do processo foi alterado, com o objetivo de modificar a espessura do filme. Os tempos de deposição utilizados foram de 20, 60 e 100 minutos para que com isso os filmes obtivessem espessuras diferentes entre si. Os parâmetros da Tabela 5 são equivalentes aos apresentados por Ramos (2016).

Tabela 5 - Condição de deposição para obtenção dos filmes finos de TiO₂.

Parâmetros	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Tensão (V)	450 ±30	450 ±30	450 ±30
Corrente (A)	1,3	1,3	1,3
Potência (W)	580 ±50	580 ±50	580 ±50
Temperatura (°C)	200 ±5	200 ±5	200 ±5
Tempo de deposição (min) - TiO₂	20	60	100
Pressão Total (Pa) – TiO₂	0,45 ±0,05	0,45 ±0,05	0,45 ±0,05
Pressão Parcial Ar (Pa) – TiO₂	0,17	0,17	0,17
Fluxo de Ar (sccm) – TiO₂	1,5 ±0,3	1,5 ±0,3	1,5 ±0,3
Pressão Parcial O₂ (Pa) – TiO₂	0,28	0,28	0,28
Fluxo de O₂ (sccm) – TiO₂	1,7 ±0,3	1,7 ±0,3	1,7 ±0,3
p[O₂]/p[total] (%)	≈ 62	≈ 62	≈ 62

Fonte: Autora (2018).

Foram então obtidas três amostras de cada condição da Tabela 5, filmes de TiO₂, e três amostras com os parâmetros da Tabela 4, filmes de Ti. É importante entender que as amostras com filmes de TiO₂ possuem primeiramente o filme apenas de Ti, este servindo como um substrato para estas amostras. A amostra 1 é correspondente a condição 1, a amostra 2 à condição 2 e a amostra 3 à condição 3.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com o objetivo de relacionar a espessura do filme de TiO₂ com as características biocidas, foram realizadas caracterizações que serão descritas nos tópicos seguintes.

3.2.1 Espessura e rugosidade

O microscópio ótico confocal permite a montagem de imagens da topografia de superfícies através da determinação experimental dos valores de altura ao longo da área de medida e permite a avaliação do valor da rugosidade da região. Para a caracterização da topografia e rugosidade das amostras através da técnica de microscopia ótica confocal foi utilizado o equipamento da marca Leica modelo DCM3D, (demostrado na Figura 12) no Laboratório de Plasma da Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, Campus Joinville. Esta técnica permite obter imagens da topografia em 3D por meio de lentes de aumento de 5X, 10X, 20X, 40X e a partir dos mapas topográficos é possível determinar parâmetros de rugosidade das amostras como a rugosidade média do perfil (R_a), a rugosidade média da superfície (S_a) e a rugosidade média quadrática do perfil e da superfície (rms), permitindo obter a espessura dos filmes finos depositados.

Para avaliar experimentalmente a espessura dos filmes finos, uma das amostras foi preparada com um anteparo sobre a superfície, de maneira a impedir a deposição nesta região, criando um degrau com altura da espessura do filme. A utilização do microscópio confocal na região do degrau permite a medida da altura do mesmo e portanto, da espessura.

Figura 12 - Microscópio ótico confocal utilizado.



Fonte: Autora (2018).

3.2.2 Molhabilidade

A molhabilidade das amostras foi analisada através de medidas de ângulo de contato sem irradiação Ultravioleta (UV) e com a irradiação Ultravioleta. Para efetuar a irradiação foi utilizada uma estrutura cilíndrica vedada, já desenvolvida anteriormente (RAMOS, 2016). Na Figura 13 está o aparato utilizado.

Figura 13 - Aparato utilizado para irradiação UV-C.



Fonte: Autora (2018).

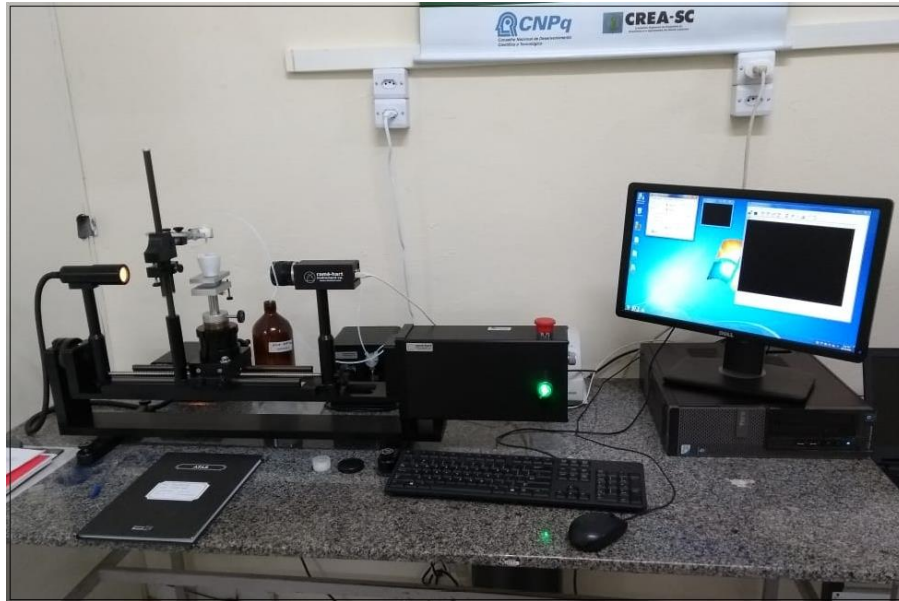
Para analisar as características fotocatalíticas das amostras, foram medidos os ângulos de contato das amostras que foram expostas à irradiação durante um tempo pré-estabelecido e que não foram expostas à irradiação UV. A lâmpada é acoplada no aparato, sendo UV-C da marca Philips modelo TUV PL-S 5W.

De acordo com Ramos (2016), que utilizou este mesmo aparato e lâmpada para seu experimento, foi feita medição de espectro de emissão ótica da lâmpada para determinar a energia dos fótons que é correspondente ao comprimento de onda mais intenso. Verificou-se que a lâmpada UV-C apresenta o primeiro pico em 253,8 nm fornecendo 4,886 eV.

Após exposição das amostras com e sem irradiação, utilizando a radiação UV-C, por tempo controlado, foram feitas as medidas de ângulo de contato utilizando o Goniômetro Ramé-Hart Instrument Company e a norma ASTM D7334-2013, no LABPLASMA. As medições foram feitas utilizando água deionizada, com volume de 1 μ L depositada na superfície da amostra. A Figura 14 apresenta o equipamento utilizado para as medições.

O procedimento para medir o ângulo foi despejar uma gota de água em cinco regiões diferentes da amostra e para cada gota foram realizadas 10 medidas. Calculou-se então a média dessas medidas e com isso, obteve-se cinco medidas de ângulo de contato em diferentes regiões da amostra.

Figura 14 - Goniômetro Ramé-Hart Instrument Company.

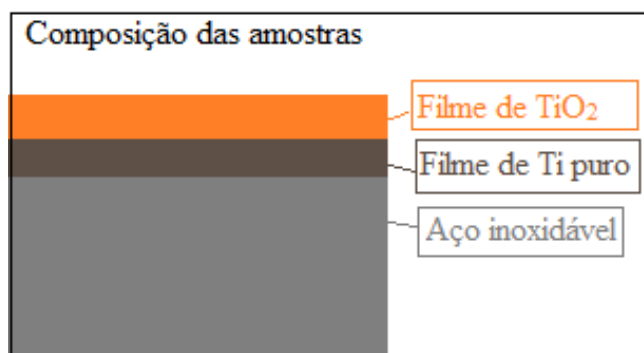


Fonte: Autora (2018).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados e as discussões para as caracterizações das amostras preparadas como descrito na seção 3, sendo que estão divididas em três tópicos principais: caracterização da superfície do substrato, caracterização do filme de óxido de titânio e caracterização das propriedades fotocatalíticas. Com o objetivo de facilitar o entendimento de como os filmes finos estão dispostos na amostra, a Figura 15 apresenta um esquema dos filmes e substrato.

Figura 15 - Esquema da vista lateral da amostra.



Fonte: Autora (2018).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO

Como pode ser observado na Figura 15 e como a análise deste trabalho é sobre os filmes de TiO₂, o filme de Ti puro entre o aço e o TiO₂ será considerado parte do substrato, assim como o aço inoxidável. Cada uma destas partes do substrato foi caracterizada em separado e o resultado é apresentado nesta seção.

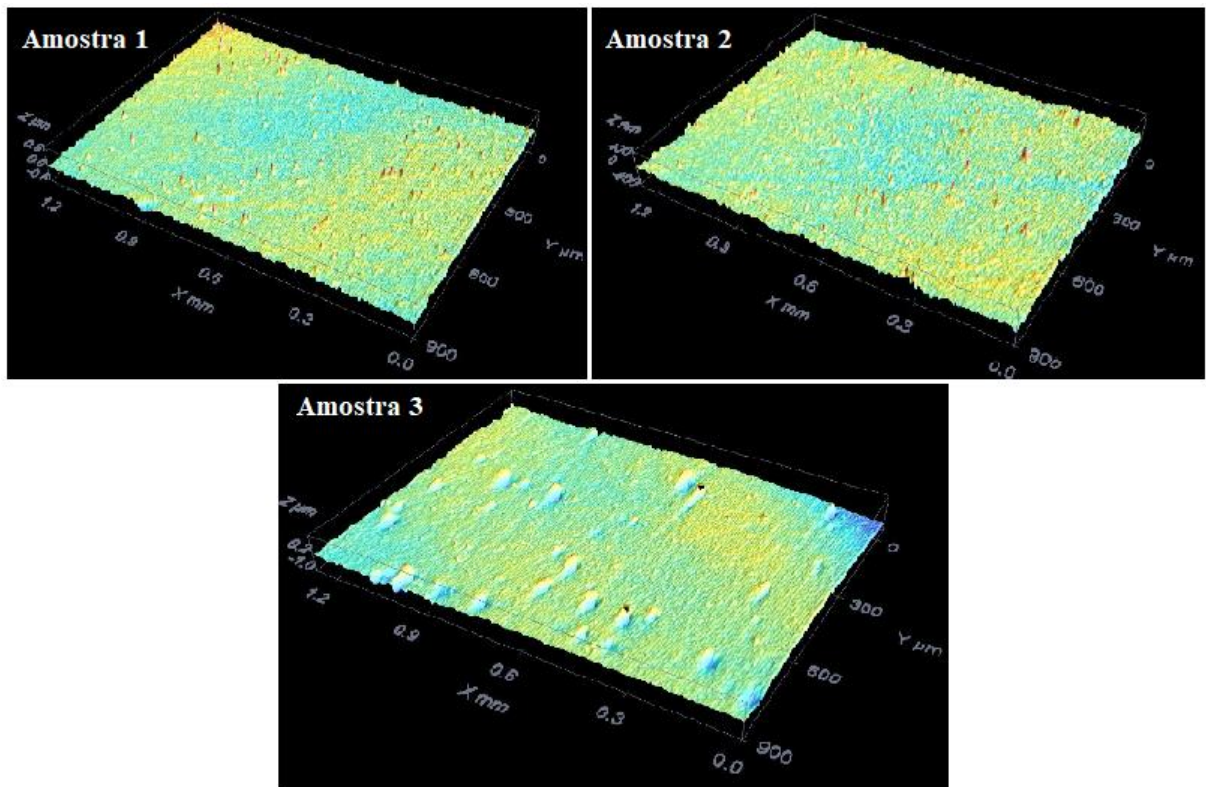
4.1.1 Topografia e Rugosidade

Através do microscópio confocal obteve-se imagens da topografia da superfície dos substratos, além da determinação de parâmetros como a rugosidade média do perfil (Ra) e a rugosidade média da superfície (Sa).

A seguir são apresentados os resultados obtidos com o microscópio confocal para a superfície do substrato de aço inoxidável. As imagens foram realizadas na região exposta de aço nas amostras preparadas com filme de TiO₂ e na amostra apenas com filme de Ti. Esta

região foi intencionalmente exposta para a avaliação da espessura do TiO_2 e do filme de Ti, a ser discutida posteriormente no trabalho. A Figura 16 mostra a superfície do substrato para as três amostras com filme de TiO_2 , permitindo ver os picos de rugosidade e com base nelas obteve-se valores da rugosidade média da superfície (S_a) neste trecho das amostras através da média nos valores de altura observados na imagem.

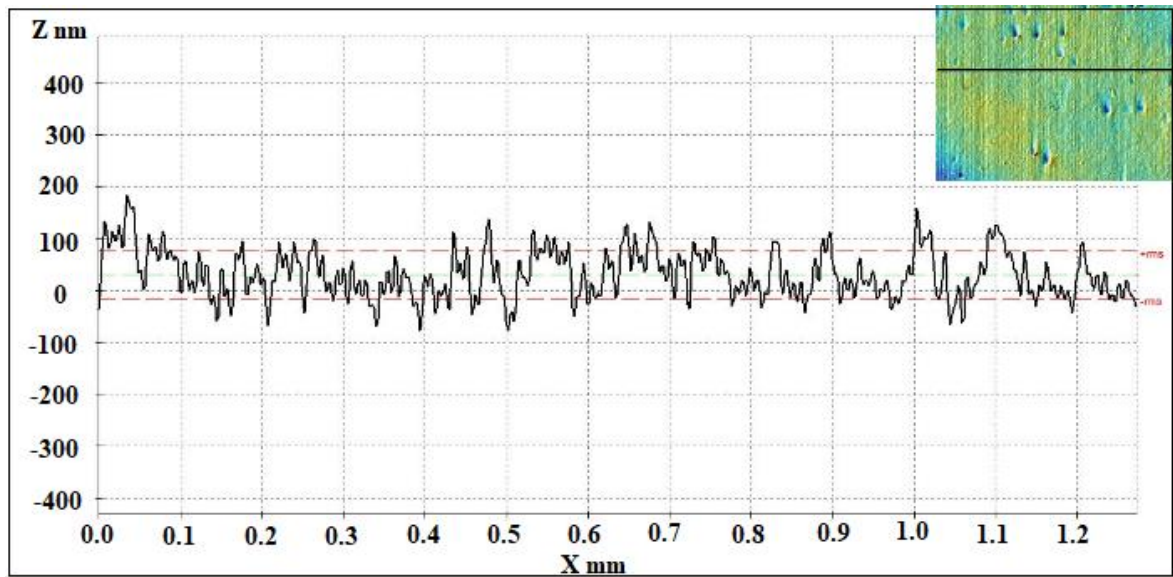
Figura 16 - Imagem tridimensional da superfície do substrato de aço inoxidável.



Fonte: Autora (2018).

Na Figura 17 está o perfil de rugosidade, obtido através dos valores de altura ao longo da linha escura na figura da superfície no canto superior direito. Essa caracterização fornece o valor da rugosidade média do perfil (R_a), que é a média destas alturas. Só será apresentado o perfil médio de rugosidade (R_a) para uma das amostras, pois todas apresentaram comportamento semelhante para o substrato de aço.

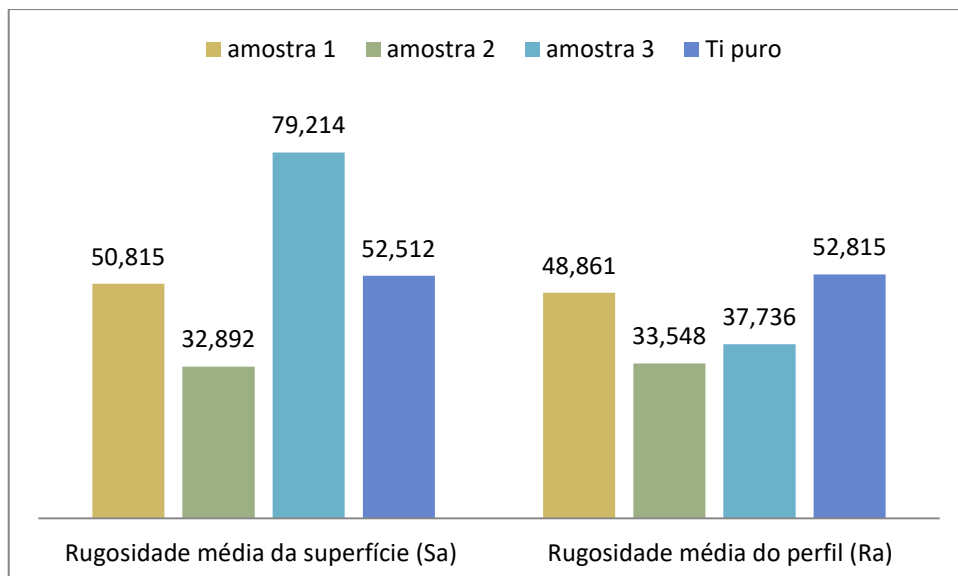
Figura 17 - Perfil de uma linha da superfície do substrato de aço inoxidável.



Fonte: Autora (2018).

Na Figura 18 está o gráfico com os valores encontrados para a rugosidade média de superfície (S_a) e a rugosidade média do perfil (R_a) do substrato de aço (nanômetros) realizada nas três amostras da Figura 16 e na amostra apenas com filme de Ti.

Figura 18 - Valores de S_a e R_a do substrato de aço inoxidável encontrados para as amostras.



Fonte: Autora (2018).

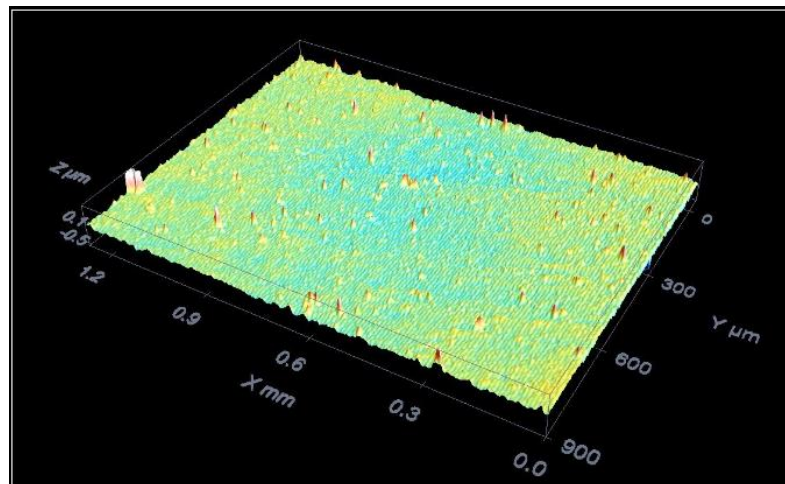
Ao analisar a rugosidade de uma superfície é interessante se obter os valores de S_a e R_a , já que a rugosidade média do perfil (R_a) é feita em regiões que fogem dos grandes picos

de rugosidade, buscando as partes mais planas da superfície. A rugosidade média da superfície (S_a) envolve todos os valores de altura da superfície da imagem, e engloba pontos de maior altitude para uma determinada parte da superfície, bem como vales ou buracos, o que fornece uma medida mais realista da região de contato.

Os valores de R_a e S_a encontrados (Figura 18) possuem pouca variação entre si, sendo que somente o valor de S_a para a amostra 3 possui um valor mais discrepante ao patamar de 30 e 50 nm encontrado. Na Figura 16 é possível observar a superfície utilizada para calcular a rugosidade média da superfície (S_a) do substrato da amostra 3, sendo possível visualizar na superfície alguns picos e rebaixos que possivelmente expliquem essa alteração de valor do S_a .

O processo para encontrar os valores de rugosidade média da superfície e a rugosidade média do perfil para o filme de Ti sobre o aço foi semelhante à parte anterior, portanto na Figura 19 pode ser observada a superfície tridimensional de um filme de Ti preparado sobre a superfície do aço inoxidável.

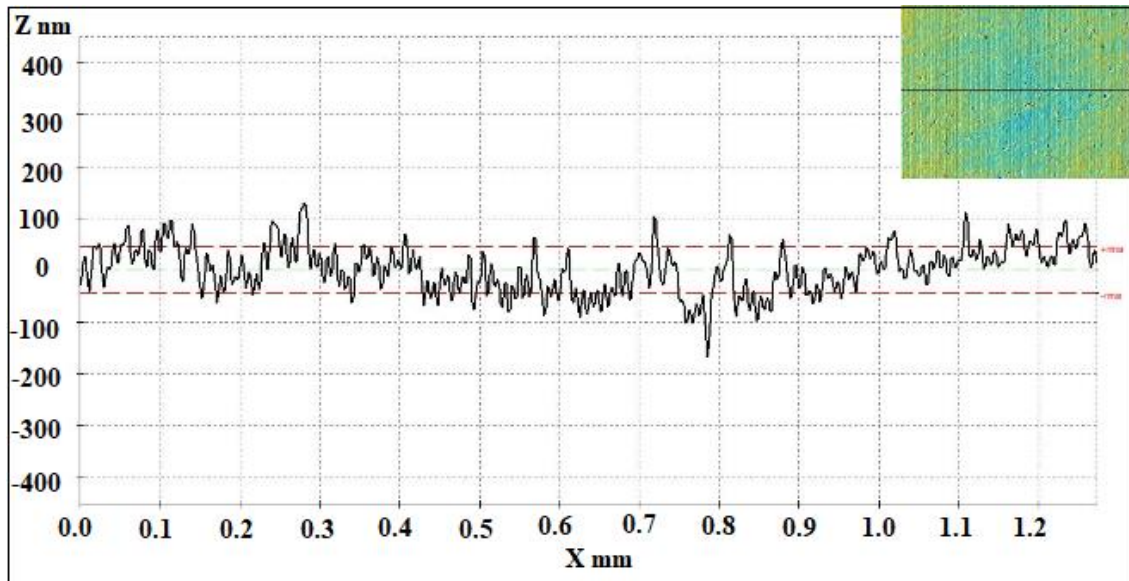
Figura 19 - Imagem tridimensional da superfície do filme de Ti.



Fonte: Autora (2018).

A Figura 20 mostra o perfil de rugosidade, que como dito anteriormente permite encontrar a rugosidade média do perfil (R_a), sendo esta a média calculada para o substrato de Ti na linha traçada na figura no canto superior da Figura 20.

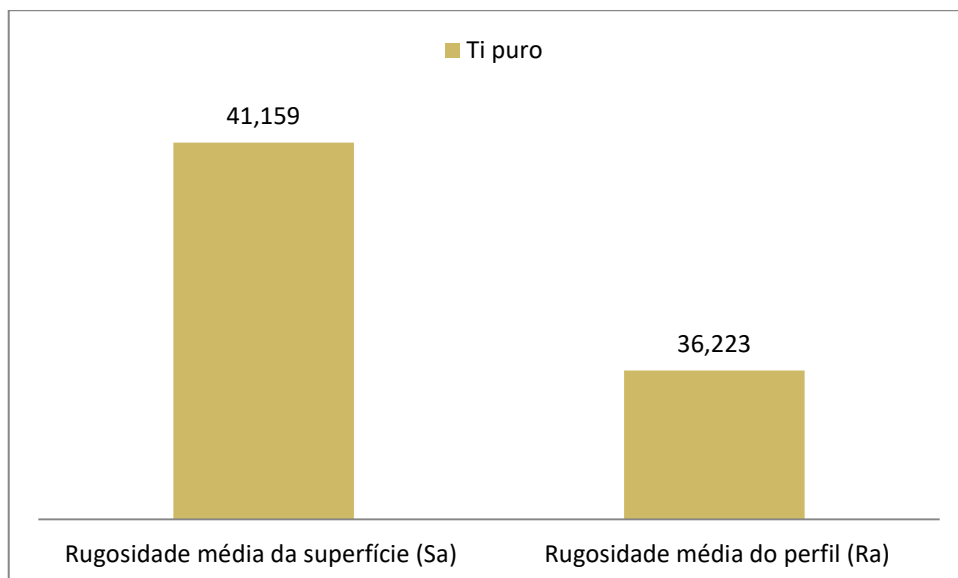
Figura 20 - Perfil de uma linha da superfície do substrato de Ti.



Fonte: Autora (2018).

Os valores encontrados para a rugosidade média da superfície (S_a) e para a rugosidade média do perfil (R_a) para o filme de Ti estão representados na Figura 21 (nanômetros).

Figura 21 - Valor de S_a e R_a do filme de Ti.



Fonte: Autora (2018).

Ao observar os valores de Sa e Ra encontrados para o substrato de aço inox (Figura 18) e para o filme de Ti (Figura 21) percebe-se que a rugosidade não foi afetada pelo filme de Ti, ou seja, a rugosidade encontrada no substrato de aço inoxidável é repetida pelo filme.

4.1.2 Molhabilidade

O ângulo de contato foi medido para as partes constituintes do substrato em separado, aço inoxidável e Ti puro, sem o uso de irradiação por UV-C, com água deionizada e com volume de gota de 1 μ L. Na Tabela 6 estão os ângulos de contato obtidos para o substrato de aço inoxidável. As regiões numeradas de 1 a 4 estão situadas na periferia da superfície, enquanto a região definida como Meio está no centro.

Tabela 6 - Ângulos de contato para o substrato de aço inoxidável 316L.

Região da amostra	Meio	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Média
Ângulo de contato (graus)	111,05	98,67	103,82	100,49	127,86	103,82

Fonte: Autora (2018).

Na Tabela 7 estão os ângulos de contato para o substrato de Ti puro sobre a superfície do aço, obtidos nas mesmas condições do aço inoxidável.

Tabela 7 - Ângulo de contato para o substrato de Ti puro sobre Aço 316L.

Região da amostra	Meio	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Média
Ângulo de contato (graus)	63,11	63,44	63,84	67,8	62,86	63,44

Fonte: Autora (2018).

As medidas de ângulo de contato no substrato mostraram uma diminuição para uma característica mais hidrofílica após a deposição do Ti. Como a rugosidade observada nas Figuras 18 e 21 se manteve na mesma ordem para o substrato de aço e aço com Ti, esta alteração no ângulo de contato deve estar associada a outros fatores relevantes, como a energia de superfície, pela inclusão de um revestimento de material diverso (no caso Ti).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO

Neste tópico serão apresentados os resultados referentes à superfície dos filmes de TiO_2 de cada amostra, assim como irá explorar o degrau para obtenção de espessura dos filmes. A Figura 22 mostra a aparência das amostras ao final do processo de deposição. Para recordar, a amostra 1 utilizou 20 minutos no processo de deposição do TiO_2 ; a amostra 2, 60 minutos; e a amostra 3, 100 minutos.

Figura 22 - Imagem das amostras de Ti/Aço e $\text{TiO}_2/\text{Ti}/\text{Aço}$.



Fonte: Autora (2018).

Como mencionado anteriormente, para uma amostra de cada condição foi utilizado anteparo sobre a superfície para que houvesse um degrau nesta região, permitindo descobrir a altura do degrau e associá-lo ao valor da espessura do filme. A região do degrau também foi empregada nas caracterizações da superfície do aço apresentadas na seção 4.1.

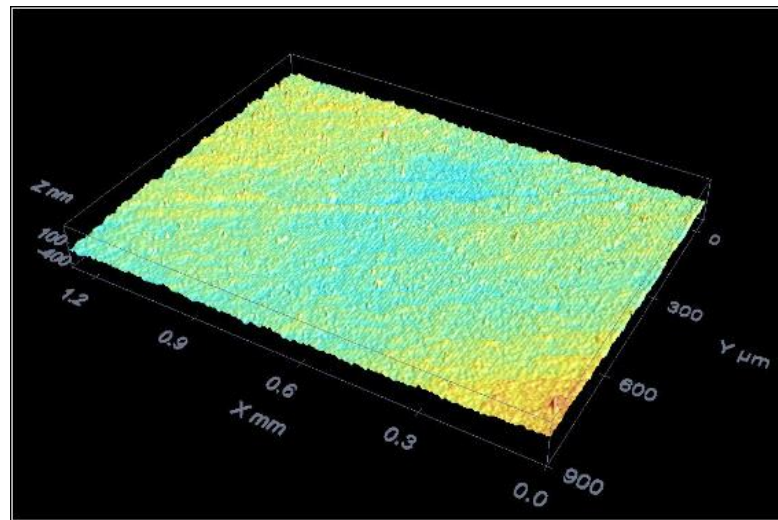
4.2.1 Topografia, rugosidade e espessura

Neste tópico estão os resultados encontrados para topografia, rugosidade e espessura das amostras.

- AMOSTRA 1:

A Figura 23 mostra a topografia da superfície do filme de dióxido de titânio adquirido através do microscópio confocal para a amostra 1.

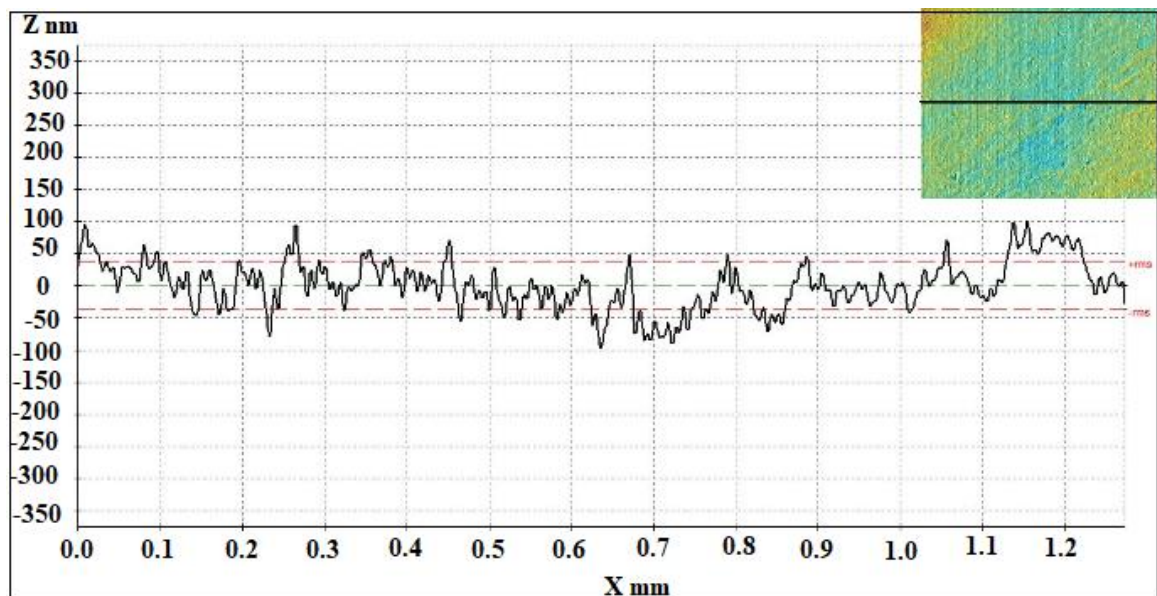
Figura 23 - Superfície do filme de TiO_2 para a amostra 1.



Fonte: Autora (2018).

Na Figura 24 está o perfil médio de rugosidade da superfície. No canto superior direito da figura é possível observar a linha onde está sendo feita a medida.

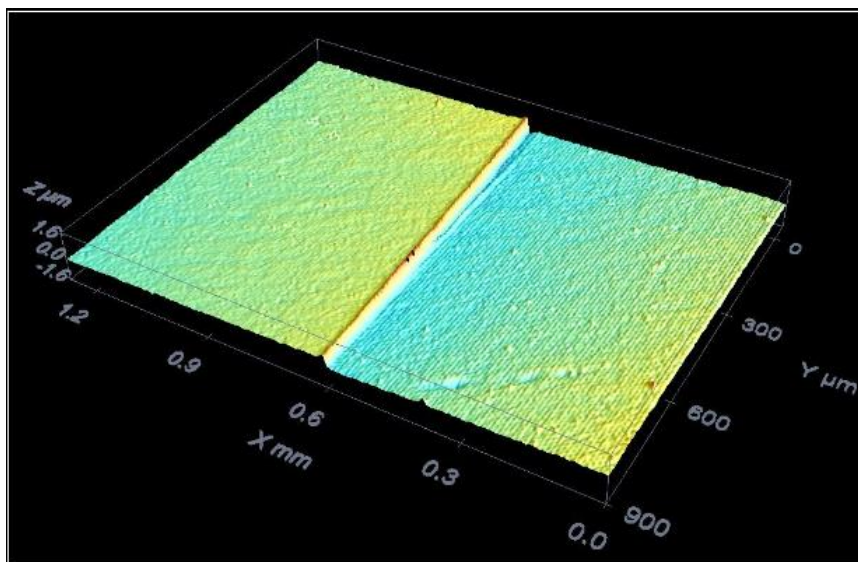
Figura 24 - Perfil de rugosidade média da amostra 1.



Fonte: Autora (2018).

A seguir são apresentadas as imagens do degrau gerado na amostra 1, que foi utilizado para encontrar a espessura de cada amostra. A Figura 25 mostra a superfície com o degrau gerado.

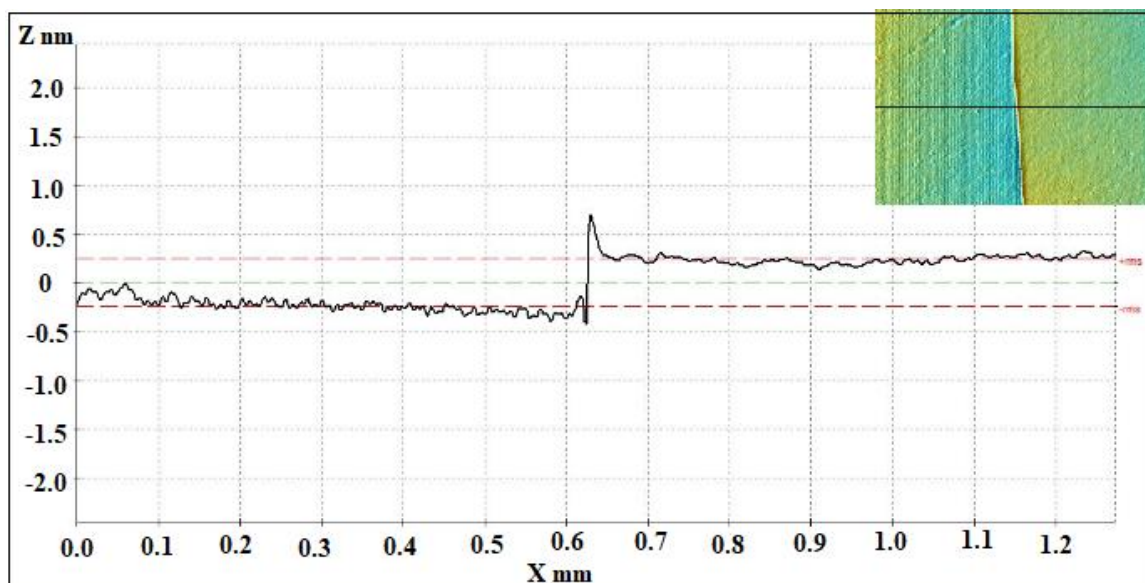
Figura 25 - Imagem do degrau da superfície da amostra 1.



Fonte: Autora (2018)

A Figura 26 mostra a imagem do perfil de alturas na linha representada na imagem interna, passando pelo degrau. A espessura de filme é encontrada com base no valor rms mostrado e encontrado no perfil do degrau, sendo que a espessura adotada é o valor rms multiplicado por 2. A espessura do filme para a amostra 1 foi de 489,4 nm.

Figura 26 - Imagem do perfil da superfície do degrau da amostra 1.

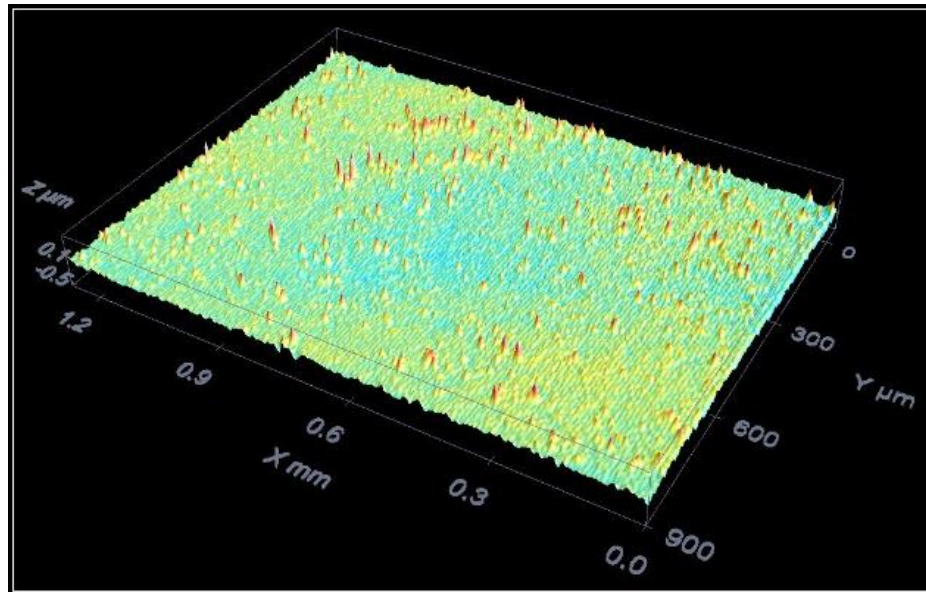


Fonte: Autora (2018).

- AMOSTRA 2:

Para a amostra 2 o mesmo procedimento do tópico anterior foi utilizado, sendo que a Figura 27 apresenta a superfície do filme de TiO_2 para esta amostra.

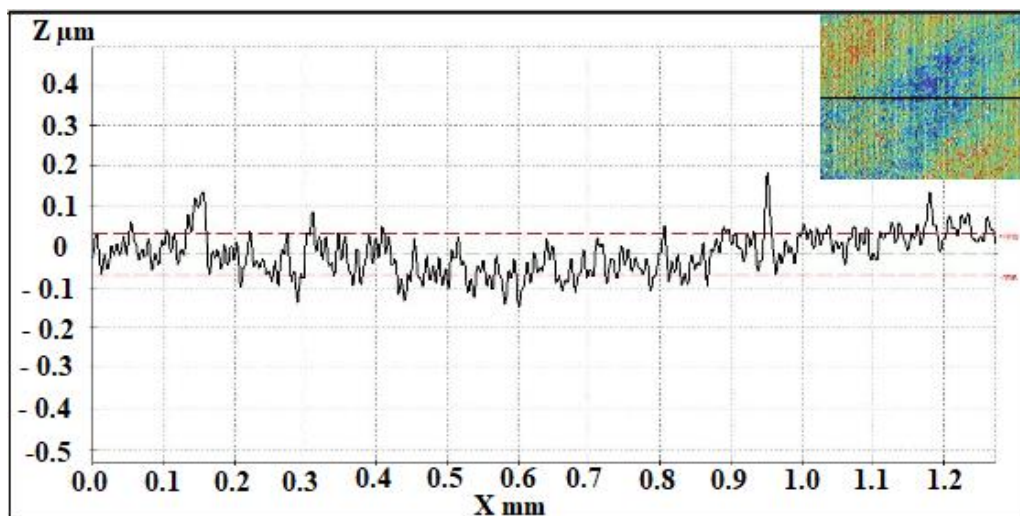
Figura 27 - Superfície do filme de TiO_2 para a amostra 2.



Fonte: Autora (2018).

Na Figura 28 está o comportamento da rugosidade média do perfil para a linha traçada na figura do canto superior direito.

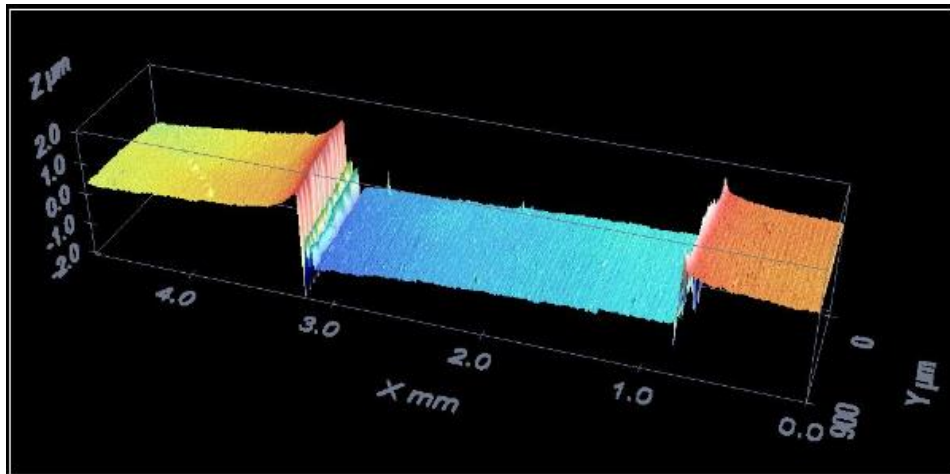
Figura 28 - Perfil de rugosidade média da amostra 2.



Fonte: Autora (2018).

A Figura 29 apresenta uma imagem integral da região do degrau formado, onde havia um anteparo para geração do degrau. Este é um outro tipo de imagem que o microscópio confocal fornece.

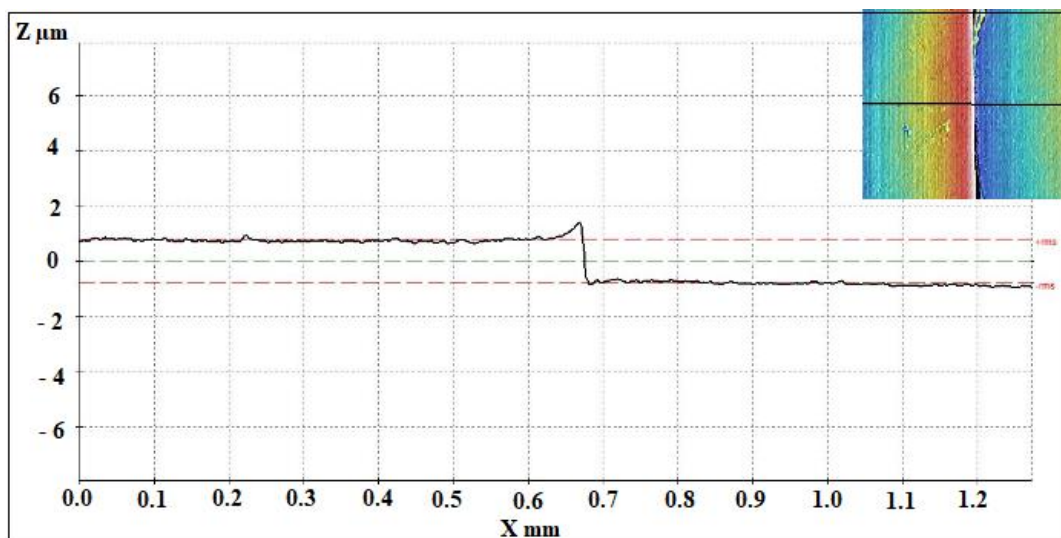
Figura 29 - Imagem da superfície do degrau inteiro (amostra 2).



Fonte: Autora (2018).

A Figura 30 está o perfil do lado esquerdo do degrau apresentado na Figura 29. A espessura de filme encontrada através do rms para a amostra 2 foi de 1586,1 nm.

Figura 30 - Imagem do perfil do degrau da amostra 2.

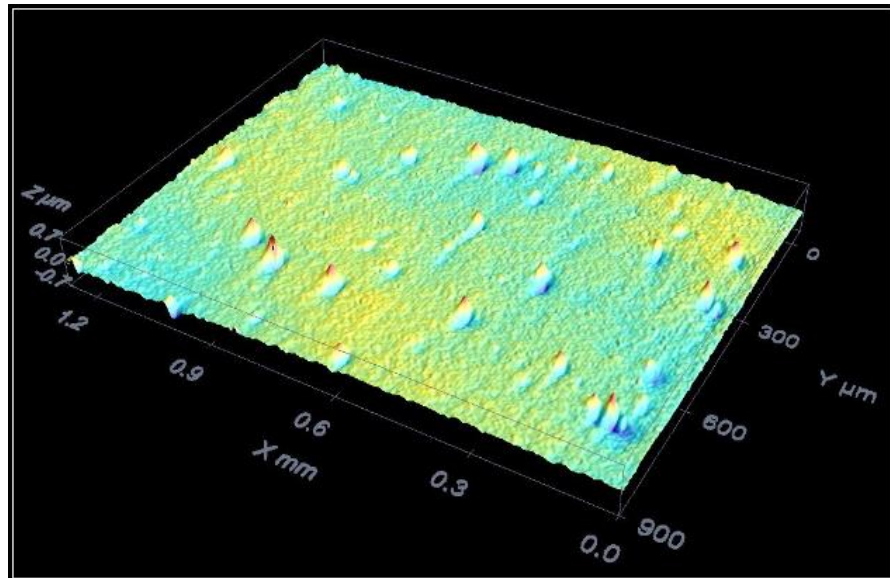


Fonte: Autora (2018).

- AMOSTRA 3:

A Figura 31 demonstra a topografia da superfície do filme de TiO_2 para a amostra 3, assim como foi feito para as outras 2 amostras.

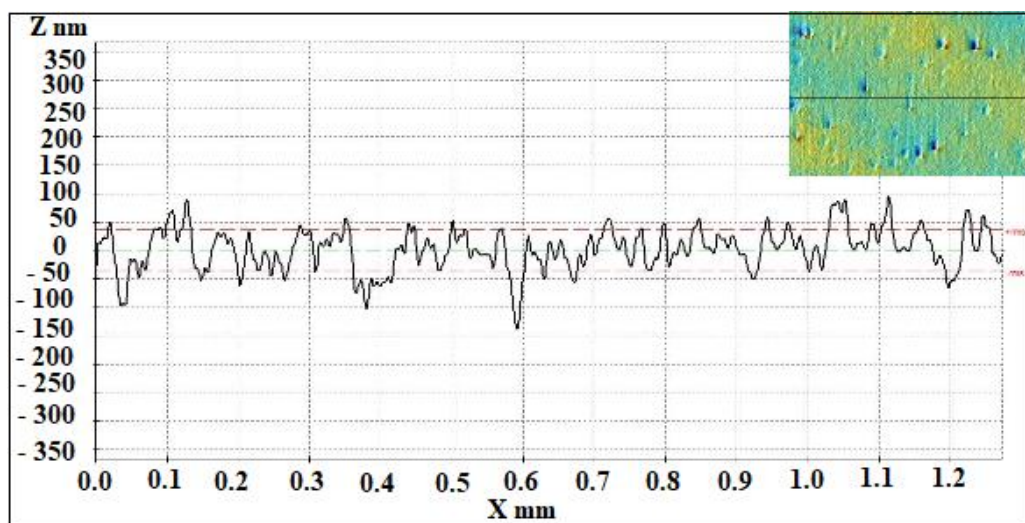
Figura 31 - Superfície do filme de TiO_2 para a amostra 3.



Fonte: Autora (2018).

A Figura 32 mostra o perfil da rugosidade média para a linha traçada na imagem do canto superior direito da figura.

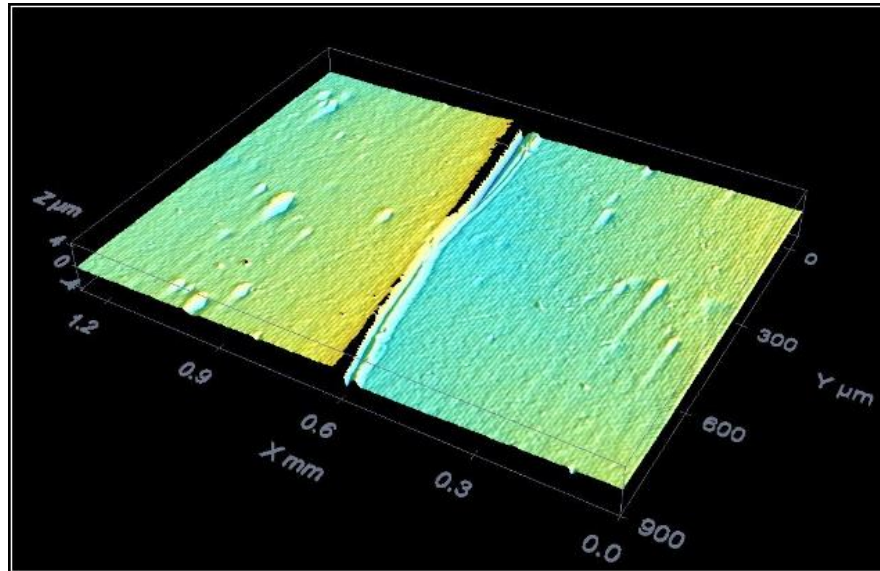
Figura 32 - Perfil de rugosidade média da amostra 3.



Fonte: Autora (2018).

Por fim, para a amostra 3 foi calculada a espessura do filme da amostra através do rms do perfil no degrau. Na Figura 33 está a superfície do degrau da amostra 3.

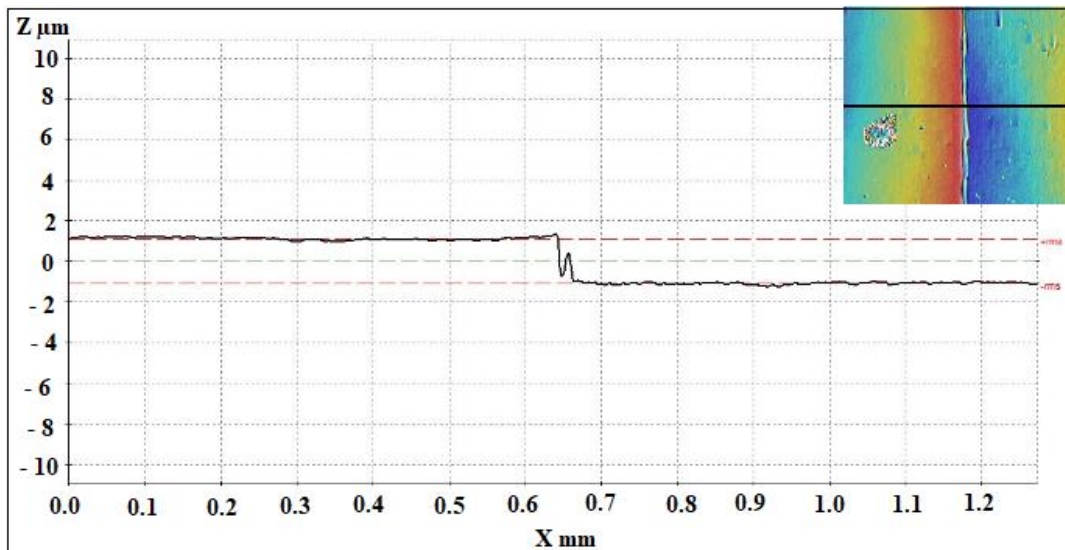
Figura 33 - Imagem da superfície do degrau da amostra 3.



Fonte: Autora (2018).

Na Figura 34 está o perfil do degrau da amostra 3, porém nesta amostra foram medidos os perfis do degrau dos dois lados da região exposta pelo anteparo, esquerdo e direito. O valor do rms obtido para o degrau para o lado direito foi de 960,13 nm e para o lado esquerdo foi de 1094,9 nm. À partir dos valores do rms encontrados e calculando a média desses valores e multiplicando o valor por 2, obteve-se a espessura do filme de 2055 nm. A altura do degrau encontrada para as amostras engloba o filme fino de Ti puro. Em todas as amostras a espessura do filme de Ti puro deve ser a mesma.

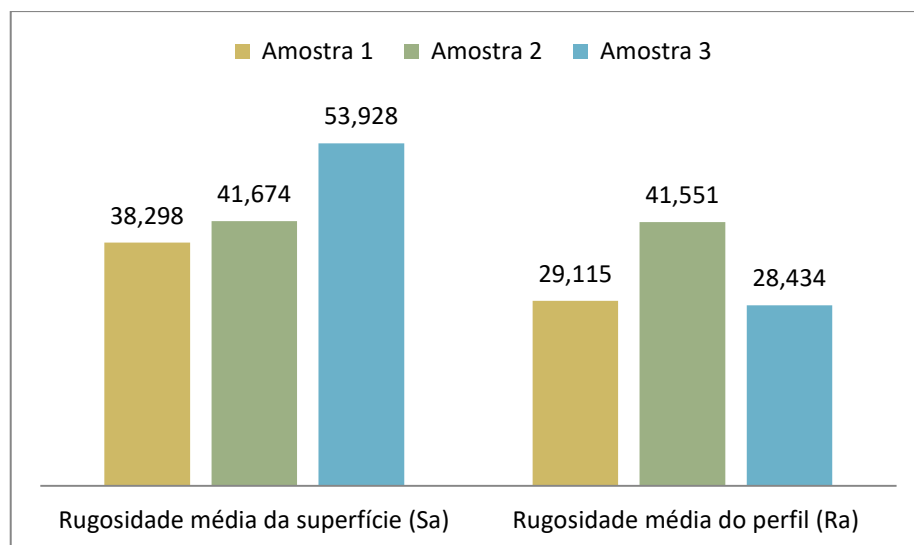
Figura 34 - Imagem do perfil do degrau da amostra 3.



Fonte: Autora (2018).

Na Figura 35 está disposto um gráfico com a rugosidade média da superfície (S_a) e a rugosidade média do perfil (R_a) encontrado para as três amostras. Assim como discutido anteriormente, os filmes de TiO_2 e os de Ti não afetaram os valores resultantes de R_a e S_a observados no aço, reproduzindo a rugosidade dos substratos (aço inox e Ti), que estão no patamar entre 30 e 50 nm. A amostra 3 que demonstrava valor de S_a fora desta faixa (Figura 18), para o filme de TiO_2 apresenta um valor mais condizente com os demais (Figura 35), indicando que pode ter havido um nivelamento na superfície.

Figura 35 - Valores de S_a e R_a do filme de TiO_2 encontrados para as amostras.



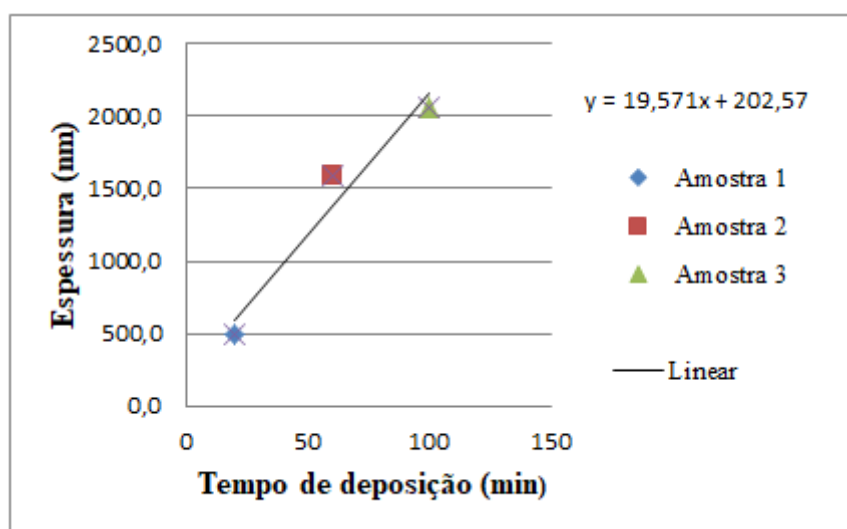
Fonte: Autora (2018).

Os valores de espessura dos filmes obtidos acabaram sendo diferentes dos esperados. Utilizou-se a taxa de deposição proposta por Ramos (2016), sendo ela 5,6 nm/min, pois os parâmetros de condição de deposição foram os mesmos. Neste sentido, esperava-se encontrar valores de espessura próximos a 100, 300 e 500 nm para as 3 amostras, o que não aconteceu. Pode-se relacionar essa diferença nas espessuras encontradas com certa ausência na reprodutibilidade do processo de deposição, que pode ter sofrido interferência de parâmetros como rugosidade, tendo em vista que há diferença para o caso estudado por Ramos (2016) ou fatores não previstos ligados ao processo de deposição. Seria importante realizar a caracterização da estrutura cristalina dos filmes, para confirmar se o material preparado é o mesmo nos dois trabalhos.

Foi possível obter filmes com até 2 µm de espessura sem sinal de deslocamento do filme, indicando a elevada adesão existente entre o filme e o substrato.

Depois de encontradas as espessuras dos filmes das amostras e com a intenção de encontrar um valor de taxa de deposição, já que divergiu do proposto por Ramos (2016), foi plotado um gráfico de espessura do filme por tempo de deposição. O objetivo do gráfico, demonstrado na Figura 36 é obter através da linha de tendência a taxa de deposição, que no caso é o coeficiente angular da reta. A Figura 36 mostra este tratamento, juntamente com a equação da reta que define a tendência de variação, onde a taxa de deposição foi observada em 19,571 nm/min, considerando um crescimento linear com o tempo.

Figura 36 - Gráfico de espessura por tempo de deposição do filme.



Fonte: Autora (2018).

4.2.2 Molhabilidade

Foram medidos os ângulos de contato para as amostras sem a irradiação UV-C seguindo o mesmo procedimento adotado para as partes dos substratos, os valores encontrados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Medida de ângulo de contato sem UV-C para as amostras.

MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO (graus)						
Amostra	Meio	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Média
1	66,58	70,39	65,82	66,3	58,75	66,3
2	72,52	54,7	79,58	69,29	49,24	69,3
3	68,44	64,96	85,2	70,1	71,17	70,1

Fonte: Autora (2018).

Os valores de ângulo de contato sem irradiação UV-C encontrados e demonstrados na Tabela 8, possuem valores semelhantes aos encontrados para os filmes de Ti (Tabela 7).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

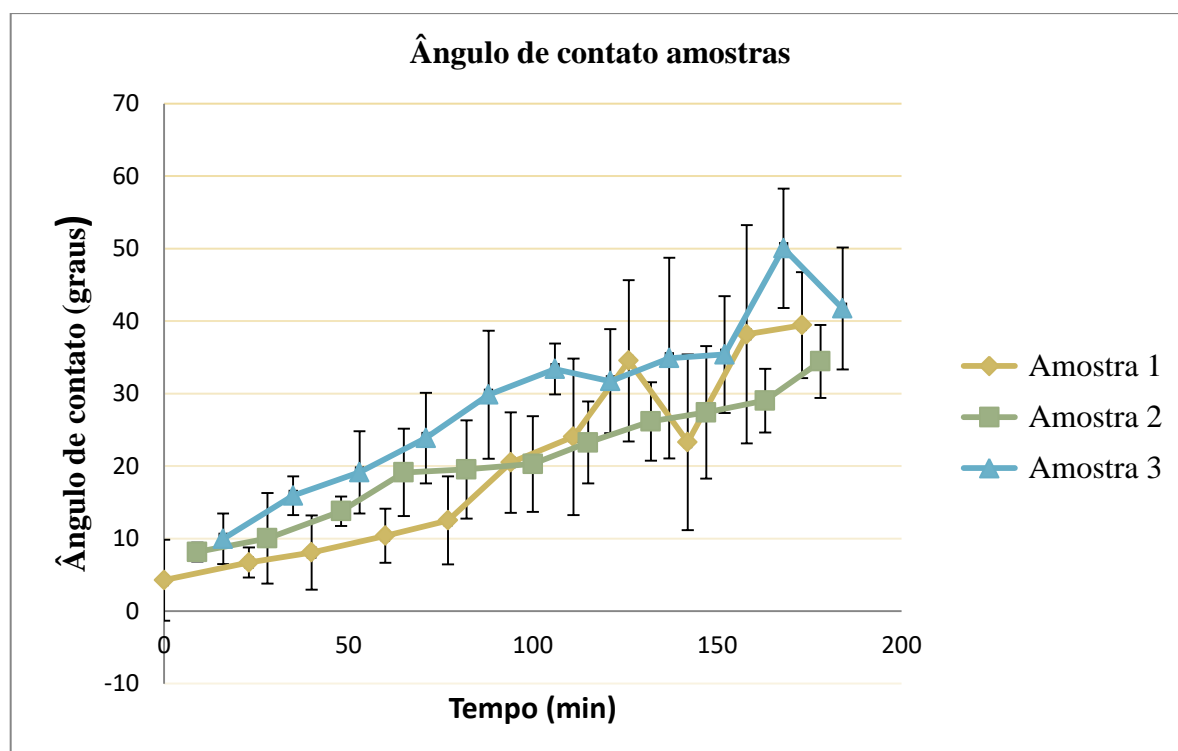
O ângulo de contato foi medido para as três amostras após a incidência de luz UV-C durante um determinado período de tempo sobre elas. As amostras foram posicionadas dentro do aparato descrito na seção 3, para irradiação do UV-C, de modo a ficar com aproximadamente 2 cm de distância da lâmpada (ver Figura 13). O tempo de exposição à luz UV-C foi de 15 horas e 39 minutos. Depois da superfície das amostras estarem fotoativadas foram realizadas 11 medidas ao longo do tempo, sendo que cada medida é resultado da média do ângulo de contato em 5 regiões da amostra. É importante entender que em cada uma das 5 regiões medidas foi feita a média de 10 medidas que o próprio goniômetro faz para a mesma gota, em um procedimento idêntico ao descrito na seção 4.1.3.

Na Figura 37 estão os valores de ângulos de contato encontrados para cada amostra no tempo em que foi realizada a medida. O ângulo de contato foi medido de tempo em tempo com o objetivo de medir o decaimento do efeito fotocatalítico. As 11 medidas foram realizadas para cada uma das três amostras de modo que a primeira amostra a se medir o ângulo de contato foi a amostra 1, depois a amostra 2 e por último a 3, depois recomeçava

com a amostra 1 e assim sucessivamente. É importante ressaltar que a barra de erros existente se deve justamente aos valores das medidas nas 5 regiões da amostra.

A primeira medida, realizada na amostra 1, foi considerada como sendo o tempo zero, sendo que esta havia sido recém tirada da irradiação de UV-C.

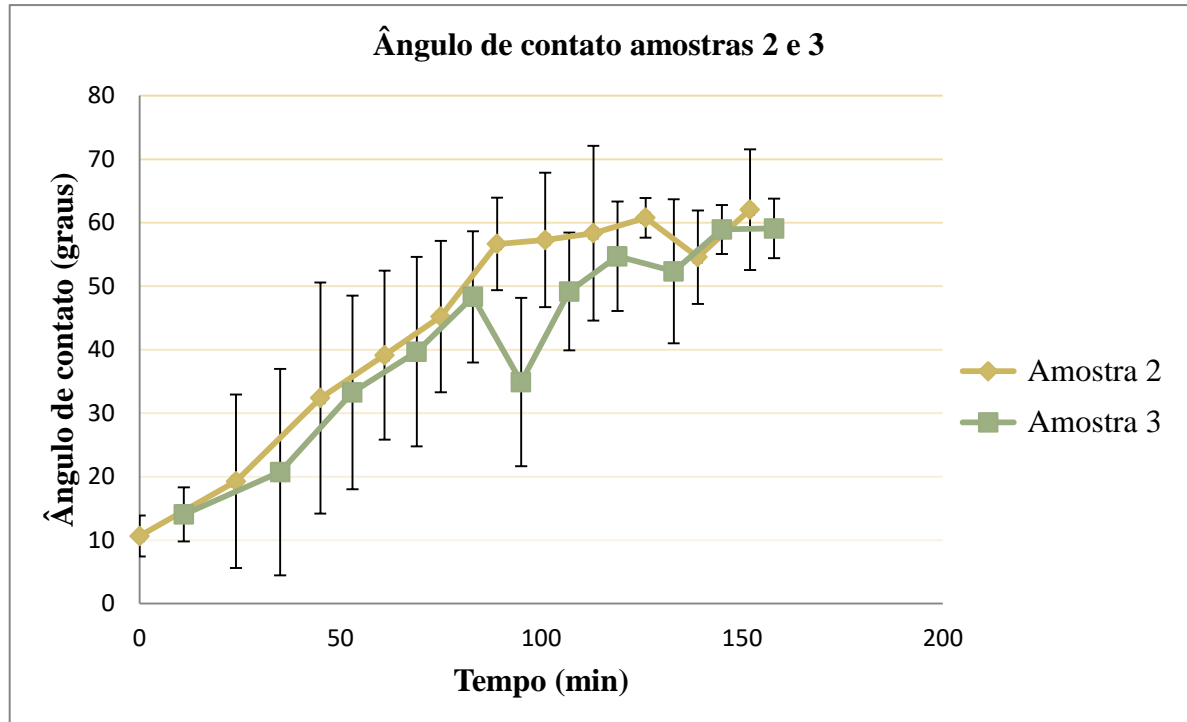
Figura 37 - Ângulo de contato após incidência de UV-C para todas as amostras.



Fonte: Autora (2018).

A Figura 38 mostra um segundo resultado no mesmo procedimento da Figura 38. Nesta medida de ângulo de contato foi realizada apenas avaliação nas amostras 2 e 3 pois ao medir a amostra 1, por um erro de procedimento, molhou-se completamente a superfície da amostra, exigindo que houvesse um processo de secagem. Depois de secar e, ao realizar a medida do ângulo de contato novamente, observou-se resultados de valores de ângulos da superfície como se não estivesse fotoativada com UV-C, resultado que optou-se por descartar para melhor averiguação. Dessa maneira, na Figura 38 está a primeira medida realizada apenas nas amostras 2 e 3, e na Figura 37 a medida feita em outro momento para as amostras 1,2 e 3. No caso das medidas realizadas da Figura 38 o tempo de exposição foi de 20 horas e 32 minutos, o procedimento utilizado nas medições foi o mesmo apresentado anteriormente.

Figura 38 - Ângulo de contato após incidência de UV-C para as amostras 2 e 3.



Fonte: Autora (2018).

Ao observar os valores de ângulos de contato (Figura 38 e 39) observa-se baixos valores após a incidência de radiação UV-C, em torno dos 10 graus ou menos, tornando a superfície hidrofílica, o que é evidência que as reações fotocatalíticas geram espécies biocidas no TiO_2 . A hidroflicidade é uma propriedade específica dos óxidos de titânio, em especial do TiO_2 . O tempo de decaimento do efeito é semelhante para as 3 amostras, mantendo por mais de 200 minutos as propriedades hidrofílicas depois da ausência de radiação. No Apêndice A, Tabela 9 e 10, estão todas as medidas de ângulo de contato com incidência de luz UV-C realizadas.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se o estudo da influência da espessura no comportamento biocida de recobrimentos de TiO_2 em aço inoxidável através da análise de propriedades fotocatalíticas com medidas de ângulo de contato.

Foram utilizadas três amostras de aço inoxidável 316L, que primeiramente passaram por processos de lixamento e polimento para diminuir a rugosidade da superfície e para facilitar a adesão dos filmes. Posteriormente foi realizada a deposição de filmes de Ti puro também com o propósito de facilitar a adesão do filme de dióxido de titânio. A técnica de deposição utilizada foi o trípodo Magnetron Sputtering Reativo (TMS reativo).

A ideia inicial foi através da taxa de deposição encontrada por Ramos (2016) e para os mesmos parâmetros de deposição, analisar filmes de espessuras pequenas, como 100 nm, o que não foi possível devido à diferença imprevista na taxa de deposição observada. Como as espessuras de filme encontradas através da deposição foram maiores do que as desejadas, não foi possível cumprir com o objetivo de avaliar o comportamento para espessuras pequenas. Por outro lado foi possível observar o comportamento fotocatalítico em filmes com espessuras de 2 μm , sem deslocamento aparente.

Para determinar as espessuras dos filmes das amostras utilizou-se o microscópio ótico confocal, e através dele também foi possível determinar as rugosidades médias da superfície e do perfil, com o objetivo de relacionar a rugosidade com a hidrofobicidade, o que no caso não afetou de maneira efetiva, pois a rugosidade mudou muito pouco depois da deposição dos filmes continuando em uma faixa de 30 a 50 nm.

Mediu-se os ângulos de contato das amostras sem a irradiação UV-C para após irradiar a superfície da amostra com UV-C ser possível observar o efeito das reações fotocatalíticas que tornaram a superfície hidrofílica e acompanhar a evolução e decaimento deste efeito. Ao analisar os resultados de ângulos de contato obtidos para a primeira medida, amostras 2 e 3, e para a segunda medida, amostras 1, 2 e 3, observa-se que não há alterações no comportamento hidrofílico para as diferentes espessuras, o que pode ou não estar relacionado às espessuras utilizadas. Concluindo que para as espessuras em questão não há melhora significativa das propriedades fotocatalíticas com o aumento da espessura, ou seja, as espessuras avaliadas, 489,4 nm, 1586,1 nm e 2055 nm, não alteraram a característica fotocatalíticas das superfícies. Para essas espessuras encontrou-se uma taxa de deposição de 19,571 nm/min.

Apesar de não haver sido feita caracterização química dos filmes, que informaria qual material foi formado, a existência de efeito fotocatalítico pela incidência de radiação UV é evidência inequívoca de uma superfície de TiO_2 , sendo este um comportamento típico deste material. A observação de espessuras maiores que a esperada, chegando a 2 μm , pode ter consequências positivas pois indica a elevada aderência deste tipo de material.

Como sugestão para trabalhos futuros, seria interessante analisar a influência no comportamento biocida para espessuras menores, em torno de 100 nm ou inferiores, além de avaliar a influência do processo de secagem das amostras na perda das propriedades hidrofílicas. Seria interessante entender como o processo de deposição afeta as espessuras para mesmos parâmetros de deposição e avaliar a composição química dos filmes preparados através de técnicas como Difração de Raios X, permitindo descobrir que material e que fases cristalinas estão presentes. Outra proposta para novos trabalhos seria o estudo das propriedades observadas em filmes de TiO_2 preparados diretamente na superfície de aço inox, sem camada de Ti e comparar os resultados de taxa de deposição e propriedades. Avaliar a capacidade antincrustante através de ensaios em ambiente natural também são necessários como continuidade deste trabalho, tendo em vista que a principal qualidade do substrato de aço inox é não permitir a oxidação e o deslocamento dos filmes quando submersos.

REFERÊNCIAS

ABARZUA S, JAKUBOWSKI S. Biotechnological investigation for the prevention of biofouling I. Biological and biochemical principles for the prevention of biofouling. **Mar Ecol Prog Ser**, v. 123, p. 301–312, 1995.

AMARA, I. et al. Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 57, p. 115–130, 2018.

ANDERSONA, A.; BINIONS, R. A preferential precursor for photocatalytically active titanium dioxide thin films: Titanium bis-ammonium lactato dihydroxide as an alternative to titanium tetra iso-propoxide. **Polyhedron**, v. 118, p. 81-90, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Informações sobre o uso do aço inoxidável 316L na fabricação de implantes ortopédicos**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/boletim_tecno/boletim_tecno_dezembro_ed_especial/PDF/4- Informa%E7%F5es%20sobre%20o%20uso%20do%20a%E7o%20inoxid%E1vel%20316L%20na%20fabrica%E7%E3o%20de%20implantes%20ortop%E9dicos%20-%20INT.pdf> . Acesso em: 07 out. 2018.

AST Products, Inc. **Eng. Yale**. Disponível em: <<https://www.eng.yale.edu/metl/contactangleprinciples.pdf>>. Acesso em: 01 out. 2018.

BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 396–428, 2015.

BATTISTON, A.; GERBASI, R.; PORCHIA, M. Influence of substrate on structural properties of TiO₂ thin films obtained via MOCVD. **Thin Solid Films**, v. 239, p. 186-191, 1994.

BIOMIMETX – Combate à bioincrustação marinha. **Jornal da economia do mar**. Disponível em: <<http://www.jornaldaeconomiadomar.com/biomimetx-combate-a-bio-incrustacao-marinha/>>. Acesso em: 20 de out. 2017.

BRESSY, C; LEJARS, M. **The Journal of Ocean Technology**. Toulon, p. 19-28. dez. 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Marlene_Lejars/publication/271179593_Marine_Fouling_An_Overview/links/54bf69850cf28ce68e6b4e8d/Marine-Fouling-An-Overview.pdf>. Acesso em: 3 set. 2017.

CALLOW, M. E.; FLETCHER, R. L. The influence of low surface energy materials on bioadhesion — a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 34, n. 3-4, p.333-348, jan. 1994.

CAO, S. et al. Progress of marine biofouling and antifouling technologies. **Chinese Science Bulletin**, Pequim, v. 56, n. 7, p. 598-612, mar. 2011.

CASTRO, Í. B.; WESTPHAL, E.; FILLMANN, G. Tintas anti-incrustantes de terceira geração: Novos biocidas no ambiente aquático. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p 1021-1031, 2011.

DOMINGUES, S. H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno**. 2013. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

FEIL, A. F. **Deposição e caracterização de filmes finos de TiO_x formados por DC Magnetron Sputtering Reativo**: Transição estrutural. 2006. 25 p. Dissertação (Mestrado em engenharia e tecnologia de materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

FLETCHER, M. The physiological activity of bactéria attached to solid surfaces. **Advances in microbial physiology**, v. 20, p. 53-80, 1991.

FONTANA, L.C.; MUZART, J.L.R. Characteristics of triodo magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films. **Surface and Coatings Technology**, v. 107, p. 24-30, 1998.

FREUND, L. B.; SURESH, S. Thin Film Materials. **Cambridge University Press**, p.922-923, 2004.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 1-21, 2000.

GAMA, B.; PEREIRA, R.; COUTINHO, R. Bioincrustação marinha. In: PEREIRA, R.; SOARES-GOMES, A. (Ed.). **Biologia Marinha**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2009. p. 299-318.

JACOBSEN, S.D. **Propriedades tribocorrosivas de multicamadas TI/TIN: dependência do comprimento de modulação e proporção da camada cerâmica**. 2007. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

KÄÄRIÄINEN, M. L.; KÄÄRIÄINEN, T. O.; CAMERON, D.C. Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 6666-6670, 2009.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recente developments and applications. **Vacuum**, v. 56, p. 159-172, 2000.

MAZUR, M. Analysis of the properties of functional titanium dioxide thin films deposited by pulsed DC magnetron sputtering with various O₂: Ar ratios. **Optical Materials**, v. 69, p. 96-104, 2017.

MILLS, A et al. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst? **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 160, n. 3, p.213-224, ago. 2003.

OLSEN, S. M. Controlled release of environmentally friendly antifouling agents from marine coatings. **Dissertation for Doctoral Degree**. Copenhagen: Technical University of Denmark, 2009.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via Magnetron Sputtering DC**. 2007. 27 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

PRASAD, S. et al. Biomaterial properties of titanium in dentistry. **Journal of Oral Biosciences**, v. 57, p. 192-199, 2015.

RAMOS, E. M. **Estudo de filmes finos de TiO₂ depositados em aço-carbono para aplicação antincrustante**. 2016. 30-39 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Mecânicas) – Universidade Federal de Santa Catarina. Joinville, 2016.

SALEIRO, G. T. et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

SHARIFI, N. et al. Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO₂ coatings by plasma spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 289, p. 29–36, 2016.

SILVA, E. R. et al. Revestimentos poliméricos para o controle da bioincrustação industrial: novas estratégias amigáveis do ambiente. **Química**, v. 134, p. 43-49, 2014.

SILVA NETO, J. T. **Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de TiO₂ produzidos pelo processo sol-gel**. 2013. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2013.

SOETHE, V. L. et al. TiO₂ thin Films for Biofouling Applications. **Materials Research**, v. 20, p. 426-431, 2017.

TENTARDINI, E. K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti, Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**. 2004. 99 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

TURAN, O. et al. Experimental determination of added hydrodynamics resistance caused by marine biofouling on ships. **Transportation Research Procedia**, United Kingdom, Glasgow, v. 14, p. 1649–1658, apr. 2016.

ULLAH, S. **Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO₂ para aplicação em Fotocatálise**. 2014. p. 18. Tese (Doutorado em Química Analítica Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.

YEBRA, D. M.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K. Antifouling technology - Past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 50, n. 2, p. 75–104, 2004.

YUNXIAO, B.; WANG, X. Features and Application of Titanium Dioxide Thin Films in Water Treatment. **Procedia Engineering**, v. 24, p. 663-666, 2011.

APÊNDICE A – Medida de ângulo de contato das amostras

Tabela 9 - Ângulo de contato para as amostras 1,2 e 3.

Amostra	Medida de ângulo (graus)					média ângulo de contato	ERRO	Tempo (min)
1	0	11,2	3,95	5,35	4,27	4,27	5,6	0
2	6,21	8,17	8,82	8,16	6,38	8,16	1,305	9
3	9,98	6,57	11,53	6,8	13,54	9,98	3,485	16
1	7,31	6,09	6,71	8,01	3,89	6,71	2,06	23
2	20,77	10,04	8,25	11,72	8,85	10,04	6,26	28
3	16,83	13,45	18,7	13,4	15,92	15,92	2,65	35
1	10,19	4,62	5,75	14,87	8,09	8,09	5,125	40
2	13,78	13,86	12,68	11,48	15,58	13,78	2,05	48
3	19,39	10,94	22,28	19,15	11,74	19,15	5,67	53
1	11,68	10,55	4,71	10,39	4,23	10,39	3,725	60
2	19,21	13,41	19,14	7,66	19,73	19,14	6,035	65
3	25,69	23,88	13,21	25,42	18,93	23,88	6,24	71
1	12,51	18,86	6,73	9,25	17,47	12,51	6,065	77
2	22,31	19,06	19,54	22,93	9,34	19,54	6,795	82
3	21,82	29,85	38,33	20,66	31,12	29,85	8,835	88
1	22,72	20,5	18,45	8,84	22,01	20,5	6,94	94
2	20,29	28,15	14,98	22,83	17,81	20,29	6,585	100
3	31,47	30,73	34,05	33,38	37,75	33,38	3,51	106
1	24,05	36,61	26,66	15,05	17,28	24,05	10,78	111
2	23,91	21,82	23,26	15,41	26,7	23,26	5,645	115
3	31,71	25,47	39,81	36,01	30,72	31,71	7,17	121
1	35,31	13,06	34,75	34,53	15,44	34,53	11,125	126
2	28,35	17,54	28,12	22,6	26,17	26,17	5,405	132
3	26,83	38,46	18,96	46,66	34,9	34,9	13,85	137
1	38,89	23,3	18,86	39,01	14,77	23,3	12,12	142
2	38,04	27,41	22,13	35,32	19,76	27,41	9,14	147
3	30,21	42,02	25,94	35,39	42,05	35,39	8,055	152
1	38,19	26,38	39,66	14,54	44,64	38,19	15,05	158
2	34,03	31,37	25,22	25,95	29,04	29,04	4,405	163
3	50,24	53,18	43,21	36,71	50,06	50,06	8,235	168
1	41	30,27	44,89	39,44	36,66	39,44	7,31	173
2	34,45	40,26	38,2	30,2	31,68	34,45	5,03	178
3	43,48	39,16	41,73	32,69	49,52	41,73	8,415	184

Fonte: Autora (2018).

Tabela 10 - Ângulo de contato para as amostras 2 e 3.

Amostra	Medida de ângulo (graus)					média ângulo de contato	ERRO	Tempo (min)
2	11,49	12,77	10,65	8,26	6,29	10,65	3,24	0
3	12,99	15,12	7,4	12,31	15,89	14,06	4,245	11
2	28,97	13,06	16,39	40,38	19,27	19,27	13,66	24
3	45,77	20,41	20,73	34,01	13,25	20,73	16,26	35
2	32,39	52,23	25,43	15,81	50,61	32,39	18,21	45
3	47,07	33,27	33,42	16,54	21,24	33,27	15,265	53
2	48,76	39,04	39,13	50,48	23,86	39,13	13,31	61
3	53,57	39,68	47,43	35,46	23,74	39,68	14,915	69
2	45,21	37,64	41,83	61,51	47,67	45,21	11,935	75
3	59,23	38,56	48,33	50,65	40,85	48,33	10,335	83
2	45,15	56,64	56,68	59,73	45,33	56,64	7,29	89
3	32,73	32,17	58,7	51,35	34,89	34,89	13,265	95
2	61,17	58,94	40,02	57,28	46,94	57,28	10,575	101
3	56,3	59,4	49,16	40,88	45,98	49,16	9,26	107
2	57,74	71,56	58,35	64,63	44,02	58,35	13,77	113
3	57,9	57,46	53,64	54,71	40,67	54,71	8,615	119
2	60,76	55,4	61,4	61,61	55,56	60,76	3,105	126
3	52,32	50,06	57,78	55,6	35,09	52,32	11,345	133
2	59,41	48,01	62,75	54,57	48,77	54,57	7,37	139
3	58,6	58,94	61,15	59,61	53,44	58,94	3,855	145
2	65,38	56,48	62,05	66,56	47,53	62,05	9,515	152
3	63,16	60,89	59,08	57,21	53,77	59,08	4,695	158

Fonte: Autora (2018).